

國立勤益科技大學
化工與材料工程系碩士班
碩士論文

奈米碳管改質及與 PC/ABS 摻合之奈米複合材料
製備及性質研究

**Modification of Carbon Nanotube and
Preparation, Properties Studies of
Nanocomposite with PC/ABS**

指導教授：黃世梁 博士

關旭強 博士

研究生：吳瀧杰

中華民國九十九年七月

國立勤益科技大學
研究所碩士班
論文口試委員會審定書

本校 化工與材料工程系 碩士班 吳瀧杰 君

所提論文：奈米碳管改質及與PC/ABS 摻合之
奈米複合材料製備及性質研究

合於碩士資格水準，業經本委員會評審認可。

口試委員：許嘉琪 黃世傑
蔡美慧 謝文昌

指導教授：黃世傑

系主任：蔡明瞭

中華民國 九十九 年 七 月

摘要

本研究主要分為四部份：第一部份，在溶劑下以自由基反應原理將含有碳碳雙鍵單體，如馬來酸酐(Maleic anhydride, MA)、乙烯基矽烷(Vinyltrimethoxysilane, VT MOS)包覆在碳管表面上。藉由高解析穿透式電子顯微鏡(HR-TEM)可發現改質劑 MA 或 VT MOS 在碳管表面會包覆上約 3~4 nm 的厚度。並利用 TGA 高溫燒結後分析出碳管上的改質劑含量，含量 MA 約有 21wt%、VT MOS 含量約有 11wt%。

第二部份，在超臨界二氧化碳浸泡下以自由基反應原理進行碳管表面改質：分別與第一部份比較多壁奈米碳管(MWNT)、雙壁奈米碳管(DWNT)、單壁奈米碳管(SWNT)，在超臨界二氧化碳狀態下進行馬來酸酐(MA)、乙烯基矽烷(VT MOS)的接枝反應。SWNT 與 DWNT，藉由 HR-TEM 觀察出在碳管表面上改質劑會呈現出一顆一顆團聚現象。經由 MA 及 VT MOS 改質，由 Raman 光譜分析出改質前後 D-band 與 G-band 比值之變化及再由傅氏紅外線光譜儀(FTIR)可確認出改質劑有成功接枝至碳管上。

第三部份，如同第一部份在丙酮溶劑下大量改質奈米碳管，接著再以 3wt% 的比例把未改質多壁奈米碳管(Pure MWNT)或以 MA 大量改質之奈米碳管或碳黑(Carbon Black)分別與 PC/ABS 混練製備成奈米複合材

料。並由動態機械分析(DMA)結果為當含量為 3wt%時，玻璃轉移溫度(Tg)不會因添加物的不同而有差異，皆有 Tg 提升的趨勢，平均 Tg 溫度都約在 121~123°C 之間。而純 PC/ABS 之拉伸強度為 605.9Kgf/cm²，經添加未改質奈米碳管時為 635.2Kgf/cm² 或添加經 MA 改質之奈米碳管時為 646.0Kgf/cm²，而添加碳黑時則為 657.8Kgf/cm²，都能提升 PC/ABS 複材拉伸之強度，其中以添加碳黑時拉伸強度為最高。再藉由 FE-SEM 與 HR-TEM 觀察碳管與添加物在基材中分散情形，碳黑的分散比奈米碳管好，但改質後的奈米碳管也可以均勻分散。

第四部份，在 DMF 溶劑下以 VT MOS 大量改質奈米碳管，接著先與苯乙烯-馬來酸酐共聚物 (styrene maleic anhydride copolymer, SMA)混練後，再分別與 PC/ABS 混練成含有 1, 2, 2.5, 3wt%改質奈米碳管之複合材料。最後將第三部份與第四部份奈米複合材料進行一系列的機械性質、熱性質及微觀性質等分析。探討以 VT MOS 改質後之奈米碳管先與 SMA 混練，再分別以不同含量與 PC/ABS 混練時，探討 PC/ABS/(X-CNT)的物性。加入未改質奈米碳管的拉伸強度及熱變形溫度(Heat Deflection Temperature, HDT)則分別為由添加 1wt%時的 532.6Kgf/cm², 86°C 提升至 3wt%時的 553.7Kgf/cm², 89°C；而添加改質奈米碳管時，則分別由 1wt%時的 535.8Kgf/cm², 84°C 下降至 3wt%時的 504.0Kgf/cm², 79°C。

Abstract

This study contains four parts: The first part is the modification of CNT's surface by free radical reaction with Maleic anhydride (MA) or Vinyltrimetoxysilane (VTMOS). The CNT's surface thickness is increased about 3~4 nm with MA or VTMOS were observed by HR-TEM. TGA analysis of the modified carbon nanotubes contains about 21wt% MA or 11wt% VTMOS.

The second part is the surface modification of MWNT、DWNT、SWNT with MA or VTMOS by immersed in supercritical carbon dioxide (scCO₂). Carbon nanotubes showed polymer agglomeration form by HR-TEM results. The D/G area ratio of Raman spectroscopy of CNT modified with MA or VTMOS are calculated. From FT-IR spectroscopy observation proved that MA or VTMOS was respectively grafted on the CNT surface.

The third part is the mass production of the modified CNT in acetone. And then 3wt% pure MWNT or modified CNT by MA or carbon black are blended with PC/ABS matrix to prepare the nanocomposite. In DMA analysis, the addition of 3wt% of three kinds of filler increase the glass transition temperatures (T_g), which are appeared between 121 ~ 123 °C. The value of tensile strength increases from 605.9Kgf/cm² of pure PC/ABS, to 635.2Kgf/cm² with unmodified CNT, to 646.0Kgf/cm² with modified CNT by MA and 657.8Kgf/cm² of carbon black in nanocomposite. The highest tensile strength is nanocomposite with carbon black system. In FE-SEM and

HR-TEM observation, the dispersion of carbon black is better than that of carbon nanotubes, but the modified carbon nanotubes can be homogeneously dispersed well also.

The fourth part is the mass production of the modified CNT in DMF and then successively mixed with SMA and PC/ABS matrix to prepare nanocomposite contain 1, 2, 2.5, and 3 wt% of CNT content, respectively. The mechanical properties, thermal properties and morphology of nanocomposite in the third part and fourth part were studied. The value of tensile strength and HDT value increases from 532Kgf/cm², 86°C to 553.7 Kgf/cm², 89°C of nanocomposite containing pure CNT and then descends from 535.8Kgf/cm², 84 °C to 504.1Kgf/cm², 79 °C of nanocomposite containing modified CNT as the content increases from 1wt% to 3wt%, respectively.

謝誌

兩年的研究生生活即將要結束了，從專科、二技又到研究所，學生的生涯即將要告一個段落了。論文能如期地完成，最重要的是指導我論文的老師及同學們的關心。

衷心地感謝指導教授黃世梁博士在論文上的指導以及美慧老師在我研究所時的照顧。並且要感謝遠東科技大學關旭強博士、陳嘉勳博士提供我儀器設備上的使用以及論文上的建議與指導。也要感謝遠東科大學許顯榮主任提供我超臨界二氧化碳設備，讓我能接觸此前膽性設備，使我的實驗規畫有更完整的架構。在此要感謝各位口試委員陳嘉勳博士、關旭強博士、蔡美慧教授、施文昌教授提供的寶貴的意見及指正。

並由衷的感謝實驗室的學長、學姊們：楹凱學長、育維學長、翠靖學姐在研究內容、儀器操作及作研究時的態度上提供我許多的意見，還有學弟、學妹們：伯學、奕嘉、文彥、謹文、信佩、彧甫、信旭、修莉在這短短的兩年裡使我碩士生活多了許多的樂趣。還有一起走過碩士生涯的同學-泓羿、家億、志偉、維康、佳郡、宗慶、佳翊、彥廷、凱斌、杰霖、宏仁、清文。

此外感謝豔瑩、嘉良、勝平、其峰、德偉、志豪、新雅、禎呈等工程師們在實驗上的幫忙與協助，沒有你們，實驗是無法順利完成

的。

最後，更要特別感謝父母親多年來的栽培與教養，提供求學上的資源，因為有你們的支持，讓我能專心於學術研究。不論是無形的鼓勵或是實質的協助，讓我衷心感謝所有關心、祝福我的每位親朋好友，在此一併的感謝。



目錄

中文摘要.....	I
英文摘要.....	III
謝誌.....	V
目錄.....	VII
表目錄.....	XII
圖目錄.....	XIII
第一章 緒論.....	1
1.1 前言.....	1
1.2 研究動機.....	2
第二章 文獻探討.....	6
2.1 PC/ABS 介紹及應用.....	6
2.1.1 起始劑與自由基反應.....	8
2.2 奈米碳管之介紹.....	8
2.2.1 奈米碳管介紹特性及應用.....	9
2.2.2 奈米碳管結構.....	10
2.3 奈米碳管的製備.....	16
2.3.1 電弧放電法(Arc discharge).....	18

2.3.2 雷射蒸發法(Laser vaporization).....	19
2.3.3 化學氣相沉積法(Cheical vapor deposition)	20
2.4 奈米碳管表面改質之方法.....	22
2.5 奈米碳管表面改質.....	24
2.6 超臨界二氧化碳介紹.....	30
2.7 超臨界二氧化碳補助奈米碳管表面改質.....	33
第三章 實驗部分.....	35
3.1 實驗設備.....	35
3.2 藥品或材料.....	36
3.3 實驗步驟.....	38
3.3.1 在丙酮溶劑下改質奈米碳管.....	38
3.3.2 於超臨界二氧化碳狀態下改質奈米碳管.....	38
3.3.3 奈米碳管在丙酮溶劑下之大量改質(MWNT-g-MA-A-L).....	42
3.3.4 奈米碳管在 DMF 溶劑下之大量改質 (MWNT-g-VTMOS- D-L).....	43
3.3.5 混練試片製作.....	46
3.4 測試方法及儀器.....	47
3.4.1 紅外線光譜儀(FTIR Spectroscopy)分析.....	47

3.4.2 拉曼光譜(Raman scattering spectra)分析.....	48
3.4.3 高解析度穿透式電子顯微鏡(HR-TEM)分析.....	48
3.4.4 場發射電子顯微鏡(FE-SEM)分析.....	48
3.4.5 動態機械分析儀(DMA).....	49
3.4.6 熱變形溫度分析(HDT)	49
3.4.7 熱重損失分析(TGA)	49
3.4.8 化學分析電子能譜儀(XPS).....	49
3.4.9 機械性質分析.....	50
第四章 結果與討論.....	51
4.1 第一部份：在溶劑下以單體進行奈米碳管改質.....	52
4.1.1 高解析穿透式電子顯微鏡(HR-TEM)分析.....	52
4.1.2 場發射電子顯微鏡(FE-SEM)分析.....	56
4.1.3 拉曼光譜(Raman)分析.....	58
4.1.4 傅氏紅外光譜(FT-IR)分析.....	60
4.1.5 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS).....	62
4.1.6 熱重損失分析(TGA).....	66
4.2 第二部份：於超臨界二氧化碳狀態下進行奈米碳管改質.....	67
4.2.1 高解析穿透式電子顯微鏡(HR-TEM)分析.....	67

4.2.2 場發射電子顯微鏡(FE-SEM)分析.....	70
4.2.3 拉曼光譜(Raman)分析.....	71
4.2.4 傅氏紅外光譜(FTIR)分析.....	75
4.2.5 熱重損失(TGA)分析.....	80
4.3 第三部份:以 MA 改質之奈米碳管與(PC/ABS)之混摻.....	82
4.3.1 動態機械分析儀(DMA).....	82
4.3.2 衝擊試驗.....	84
4.3.3 拉伸試驗.....	85
4.3.4 抗曲折試驗.....	86
4.3.5 熱變形溫度(HDT).....	87
4.3.6 微觀性分析.....	88
4.4 第四部份:以 VTMOs 改質之奈米碳管與(PC/ABS)之混摻.....	92
4.4.1 動態機械分析儀 (DMA).....	92
4.4.2 衝擊試驗(Impact Test).....	95
4.4.3 拉伸試驗.....	96
4.4.4 抗曲折試驗.....	97
4.4.5 熱變形溫度(HDT).....	99
4.4.6 TGA 分析.....	100

4.4.7 微觀性質分析.....	103
第五章 結論.....	107
第六章 參考文獻.....	112



表目錄

表 2-1 奈米碳管原子排列結構及特性.....	15
表 2-2 奈米碳管的相關特性.....	21
表 2-3 奈米碳管製法比較.....	22
表 2-4 氣體、液體與超臨界流體之物性範圍.....	31
表 2-5 常見分子的臨界數據.....	32
表 4-1 D-band 與 G-band 之面積比.....	59
表 4-2 PC/ABS 與 Puc MWNT 或 VTMO5 Modified 系列複合材料動態機械分析.....	94
表 4-3 複材之熱重量分析.....	103

圖目錄

圖 2-1 Polycarbonate , PC 結構式.....	7
圖 2-2 Acrylonitrile Butadiene Styrene , ABS 結構式.....	7
圖 2-3 球型碳六十(C ₆₀)模型.....	11
圖 2-4 奈米碳管之特性.....	11
圖 2-5 TEM 下奈米碳管結構.....	13
圖 2-6 同心圓多層與螺旋捲曲結構.....	13
圖 2-7 多壁奈米碳管末端之不同型態.....	14
圖 2-8 三種不同結構之奈米碳管：(a)扶椅型(armchair)、(b)拉鍊型 (zigzag)、(c)對掌型(chiral).....	15
圖 2-9 金屬催化劑成長奈米碳管機制圖.....	16
圖 2-10 電弧放電法製備奈米碳管示意圖.....	18
圖 2-11 雷射蒸發法製備奈米碳管示意圖.....	19
圖 2-12 氣相沉積法製備碳管示意圖.....	20
圖 2-13 平面混成和四面體混成之金字塔角 θ_p 分別為 $\theta_p = 0^\circ$ 和 $\theta_p =$ 19.47°	23
圖 2-14 奈米碳管改質之一(氧化).....	23
圖 2-15 奈米碳管改質之二(醯氯化).....	23

圖 2-16 奈米碳管改質之三(異氰化).....	24
圖 2-17 奈米碳管改質之四(磺酸化).....	24
圖 2-18 ATRP 方法改質多壁奈米碳管.....	25
圖 2-19 PMAS 製備合成流程圖.....	26
圖 2-20 (a)non-crystalline material (b)PMAS modified MWNT.....	26
圖 2-21 POAMA 反應機制圖.....	27
圖 2-22 (a)未改質奈米碳管 (b)酸化後奈米碳管 (c) MWNT-g-POAMA.....	28
圖 2-23 以不同改質劑改質之奈米碳管的 TEM 圖.....	29
圖 2-24 水和二氧化碳之 P-T 相圖.....	31
圖 2-25 於超臨界狀態下改質之單壁奈米碳管(a)(b)PPy-DWNT, and (c)(d)PNVC-DWNT.....	33
圖 3-1 超臨界二氧化碳裝置示意圖.....	40
圖 3-2 超臨界二氧化碳設備圖.....	40
圖 3-3 於超臨界二氧化碳狀態下改質奈米碳管之流程圖.....	41
圖 3-4 Maleic anhydride(MA)反應機制圖.....	42
圖 3-5 大型回流改質設備圖.....	44
圖 3-6 Vinyltrimethoxysilane(VTMOS)反應機制圖.....	44
圖 3-7 奈米碳管表面官能基化之流程圖.....	45

圖 3-8 複合材料實驗流程圖.....	47
圖 4-1 (a)(b)(c)(d)為未經改質多壁奈米碳管之 TEM 圖.....	53
圖 4-2 改質奈米碳管之 TEM 圖(MA).....	55
圖 4-3 改質奈米碳管之 TEM 圖(VTMOS).....	55
圖 4-4 (a)未改質 (b)MA 改質 (c)VMTOS 改質之奈米碳管之 FE-SEM 圖.....	57
圖 4-5 改質多壁奈米碳管之 Raman 光譜圖.....	59
圖 4-6 經 MA 及 VT MOS 改質多壁奈米碳管之 FTIR 光譜圖.....	61
圖 4-7 未改質奈米碳管元素含量全譜圖.....	63
圖 4-8 未改質奈米碳管 Cls 高斯波峰分離圖譜.....	63
圖 4-9 MA 改質奈米碳管之 Cls 高斯波峰分離圖譜.....	64
圖 4-10 VMOTS 改質奈米碳管元素含量全圖譜.....	64
圖 4-11 VT MOS 改質奈米碳管之 Si2p 高斯波峰分離圖譜.....	65
圖 4-12 VT MOS 改質奈米碳管之 O1s 高斯波峰分離圖譜.....	65
圖 4-13 未改質與改質後奈米碳管之熱重曲線圖.....	66
圖 4-14 於未改質(a)MWNT (b)DWNT (c)SWNT 之奈米碳管之 TEM 圖.....	69
圖 4-15 於超臨界狀態下以 MA 改質之(a)MWNT (b)DWNT (c)SWNT 之	

MA 改質 TEM 圖.....	69
圖 4-16 於超臨界狀態下以 VT MOS 質之(a)MWNT (b)DWNT (c)SWNT 之 VT MOS 改質 TEM 圖.....	69
圖 4-17 (a)MWNT (b)DWNT (c)SWNT 之未改質 FE-SEM 圖.....	70
圖 4-18 於超臨界狀態下以 MA 改質之(a)MWNT (b)DWNT (c)SWNT 之 MA 改質之 FE-SEM 圖.....	70
圖 4-19 於超臨界狀態下以 VT MOS 改質之(a)MWNT(b)DWNT(c)SWNT 之 FE-SEM 圖.....	71
圖 4-20 於超臨界二氧化碳狀態下改質 MWNT 之拉曼光譜圖.....	72
圖 4-21 於超臨界二氧化碳狀態下改質 DWNT 之拉曼光譜圖.....	73
圖 4-22 於超臨界二氧化碳狀態下改質 SWNT 之拉曼光譜圖.....	74
圖 4-23 在(a)未改質 MWNT 及在超臨界 CO ₂ 下 (b)以 MA 改質及 (c)以 VT MOS 改質之 MWNT 的 FT-IR 光譜圖.....	77
圖 4-24 在(a)未改質 DWNT 及在超臨界 CO ₂ 下 (b)以 MA 改質及 (c)以 VT MOS 改質之 DWNT 的 FT-IR 光譜圖.....	78
圖 4-25 在(a)未改質 SWNT 及在超臨界 CO ₂ 下 (b)以 MA 改質及 (c)以 VT MOS 改質之 SWNT 的 FT-IR 光譜圖.....	79
圖 4-26 於超臨界二氧化碳狀態下之 MWNT 之熱譜圖.....	81

圖 4-27 於超臨界二氧化碳狀態下之 DWNT 之熱譜圖.....	81
圖 4-28 於超臨界二氧化碳狀態下之 SWNT 之熱譜圖.....	81
圖 4-29 Pure PC/ABS 及其複材之 Tan Delta 曲線圖.....	83
圖 4-30 PC/ABS 及其複材之之衝擊試驗圖.....	84
圖 4-31 PC/ABS 及複合材料之拉伸強度試驗圖.....	85
圖 4-32 PC/ABS 及複合材料之抗曲折強度試驗圖.....	86
圖 4-33 PC/ABS 及複合材料之熱變形溫度(HDT)試驗圖.....	87
圖 4-34 PC/ABS 奈米複材超薄切片 (a) Pure MWNT (b) 經加入 MA 改質奈米碳管之 TEM 圖.....	90
圖 4-35 PC/ABS 奈米複材破斷面 (a) 加入 MA-g-MWNT (b) 加入 Carbon Black 混摻之 FE-SEM 圖.....	91
圖 4-36 (a)(b) Pure MWNT and (c)(d) VTMOSE-g-MWNT 與 PC/ABS 混摻 之 DMA 曲線圖.....	94
圖 4-37 不同改質含量之複材之衝擊強度圖.....	95
圖 4-38 不同改質含量之複材之拉伸強度圖.....	97
圖 4-39 不同改質含量之複材之抗曲折試驗圖.....	98
圖 4-40 多壁奈米碳管混摻於 PC/ABS 複合材料之 熱變形溫度(HDT).....	99

圖 4-41 (a)(b)為 Pure MWNT/(PC/ABS)之複材之熱穩定分析.....101

圖 4-42 (c)(d)為 MWNT-g-VTMOS/(PC/ABS)之複材之熱穩定分析...102

圖 4-43 PC/ABS 奈米複材之超薄切片(a)Pure MWNT 及
(b)以 VT MOS 改質奈米碳管之 TEM 圖.....105

圖 4-44 PC/ABS 奈米複材之拉伸斷面加入(a)Pure MWNT 及
(b)以 VT MOS 改質奈米碳管之 FE-SEM 圖.....106



第一章 緒論

1.1 前言

高分子複合材料具有：質輕、價廉及多變特性。而複合材料是由兩種，或兩種以上混合而成的不同物質。複合材料可分成連續相和分散相、連續相即為基材(Matrix)，分散相即可增加材料的強度，而顆粒狀或是纖維狀，都可以獨立的相出現在基材中。因連續相與分散相的不相容性，其改質方法是主要的關鍵因素，改質方法主要可分為化學改質以及物理混摻(Blending)，化學改質主要是利用化學鍵結合兩種材料的特性，提升材料的性質，而物理混摻的方式，是利用兩種不同的材料以用物理的方式進行混練，所製作出來的複合材料兼具兩種材料的特性。

傳統複材所添加的纖維、碳黑及石墨粉等運用在高分子上，添加比例不同來達到強度或是導電的性質。複合材料可以取代傳統的金屬材料大大的減少重量以及成本，又有高強度的特性和導電性，加上不同比例的調配來補強材料，增加壽命等許多的優點。

塑膠的發現改善了人在生活上的便利性，從此人類的食衣住行育樂，都會有塑膠的存在，都離不開塑膠。根據報導預測，塑膠在 2020 年的需求量會達到 3.7 億噸左右。而塑膠的來源以石油為基礎，在應用上有

很多的便利性。另外，傳統塑膠具有安定的物理化學特性，但在生產製造的過程中，伴隨著許多有害物質的產生，大量的使用結果造成地球環境的負荷。塑膠對人類有好處也有壞處，但塑膠總是無法脫離每個人的生活中。

1.2 研究動機

人類在物質上的品質要求越來越高，近來科學和材料都漸漸偏向於輕、薄、小而美的目標邁進，尤其近來的石油和能源漸漸的缺乏下，如何把材料的成本降到最低而不損失原本的特性，為現在產業界最重的目標。奈米碳管為什麼受到重視，原因是由於其呈現特殊的機械，熱傳、電子及化學特性，使奈米材料呈現相當多的領域範圍具有應用的潛力，如奈米尺寸的電子材料和元件(電晶體、奈米導線)、奈米製造技術(掃描式探針，場發射顯微鏡)、生醫材料，食品材料，奈米複合材料等。另外，由於奈米碳管呈現質量輕、高強度、高韌性、高表面積、高熱和電傳導性等，可使其成為製備新型奈米複合材料和補強材料。藉由奈米碳管的優良力學性質，直接對複材的機械強度補強外，利用奈米碳管的導電性分散在絕緣的高分子基材中，製備成具有導電性的高分子複合材料，也相當受到學術和業界的重視，因而奈米碳管如能

以奈米等級的方式均勻的分散在基材中，不但具有優異的機械強度和導電性，更可減少奈米碳管的添加含量。

奈米碳管有很多優良的特性，但是要很均勻的分散在分子基材中，是很重要的課題。因無機奈米碳管與有機高分子兩相不相容，不僅導致奈米碳管不能有效的分散在基材中，且也會導致高分子容易分離。因此，若要將奈米碳管優越的特性運用在分子基材中，首先要使奈米碳管必須能在分子基材中達到奈米級的均勻分散，而具有極佳相容性，必須仰賴碳管表面是否存在可供高分子基材產生化學鍵結的官能基團。

有效的改質奈米碳管，可使奈米碳管與基材間的界面獲得改善，若能使奈米碳管與基材間產生鍵結能力較強的共價鍵交互作用，使碳管的界面獲得改善並有效分佈於基材中形成網路，將可大幅提升複合材料的物性。奈米碳管的表面改質可以改變奈米碳管表面之性質，改質後奈米碳管有較好的相容性，提高了奈米碳管表面之反應性，使其在基材中不亦形成團聚現象(aggregation)，然後利用改質後的表面官能基，以利於高分子或其他單體之間的結合。

目前較常見的改質方法有超音波震盪法(Sonication)、表面官能機化法(Functionalization)、原位聚合法(In situ polymerztion)和化學改質

(Chemical modification)的方法[1.2.3]。

化學改質法一般都是經由強酸處理，使碳管表面或是末端產生氧化作用，使碳管帶有羧酸基(-COOH)等化合物進行碳管表面改質。Smalley 學者[4]利用硫酸/硝酸(3:1)混合之後再利用超音波震盪將奈米碳管截斷使碳管兩端具有開口，提高了碳管的分散性也增加帶官能基的比例。Zhu 學者[5]等人，將單壁奈米碳管利用 $\text{H}_2\text{SO}_4/70\% \text{HNO}_3$ (比例為 3:1)，使奈米碳管表面改質成帶有羧酸官能基(-COOH)。

至今雖然有許多方法已被提出將無機的奈米碳管表面有機化改質，但是許多方法包含強酸、高溫或高能量的處理，都會破壞碳管表面原本的特性，而強酸處理過的廢液處理又是一項問題。

利用自由基反應也可進行奈米碳管表面改質，能減少強酸的廢液的處理，而自由基反應(free radical polymerization)連鎖反應有三大步驟:起始、成長、終止反應。當自由基產生時，自由基的表面會攻擊單體上的雙鍵，然後再與其結合生成自由基，然後反覆的攻擊，此這種連鎖反應不斷進行，使聚合分子量持續增加，直到單體消耗完畢，反應才會終止。在 2005 年 H. Kong 等學者[6]，利用原子轉移自由基聚合法(Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP)將 PAA 及 PSS 接枝至碳管表面上。2007 年 C. H. Tseng 等學者[7]利用電漿(Plasma)方式來進行奈米碳管表

面官能基化(Functionalization)。利用電漿方法將 MA(Maleic anhydride) 接枝碳管表面上得到 MA-g-MWNT，之後再與 Epoxy 做混練，改質後奈米碳管會較均勻的分散在 Epoxy 中。2007 年 E. H. Lock 等學者[8]利用超臨界二氧化碳浸泡方法，利用不同壓力及浸泡的時間將改質劑包覆在碳管表面上以達到改質效果。

本研究之構想為利用起始劑在碳管表面上形成自由基反應，利用自由基反應將單體上雙鍵接枝到碳管表面上以達到碳管改質之動作。分別探討利用溶劑改質以及超臨界二氧化碳浸泡方法來對奈米碳管表面改質，之後將溶劑改質奈米碳管再與 PC/ABS 混練，看是否能均勻分散在 PC/ABS 基材中。

藉由 HR-TEM 的分析，得知奈米碳管表面改質劑接枝情況再利用 TGA 燒結分析碳管表面接枝含量，再利用超薄切片方式探討碳管在基材中分散情形。利用傅立葉紅外線光譜儀(FTIR)、拉曼光譜(Raman)、X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)進行碳管結構上的鑑定，分別使用萬能拉力機、衝擊試驗機、DMA 來分析 CNT/(PC/ABS)奈米複合材料機械性質。在使用 FE-SEM 觀察經衝擊試驗後的破斷面來觀察碳管在基材中的分散。

第二章 文獻探討

2.1 PC/ABS 介紹及應用

聚碳酸酯(Polycarbonate , PC)，是一種無定型、無臭、無毒、高度透光的熱塑性工程塑料，具有良好的機械性質、耐衝擊性且有良好的電性，阻燃性和耐熱性。PC的三大應用領域是玻璃裝配業、汽車工業和電子、電器工業，其次還有工業機械零件、光盤、包裝、計算機等辦公室設備、醫療及保健、薄膜、休閒和防護器材等。但PC的價格在工程塑膠上相當高，因而在應用上受限很多。另外丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(Acrylonitrile Butadiene Styrene , ABS)，ABS有極好的衝擊性、耐磨性及良好的二次加工但是缺點熱變形溫度較低，可燃，耐候性較差。藉由PC與ABS的優點，業者就針對PC與ABS的機械性質和物理性質的優點，利用不同比例的方式開發成PC/ABS(聚碳酸酯/丙烯腈-丁二烯-苯乙烯)合膠產品，不同的比例下會有不同的效果，來滿足客戶的需求。PC/ABS相容了PC與ABS的優點形成了有較高的耐熱性、耐衝擊性，常被應用在電子零件(NB或電腦外殼)、汽車內裝零件、煞車燈等等。

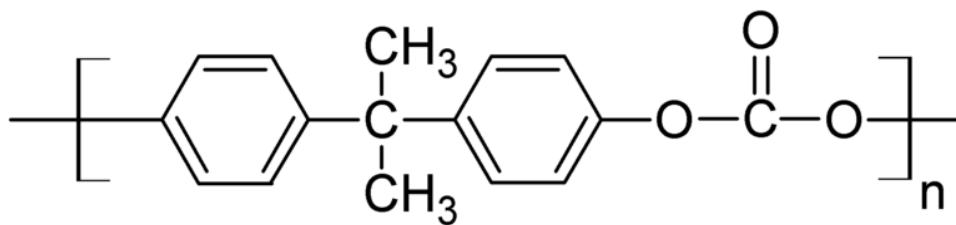


圖 2-1 Polycarbonate, PC 結構式

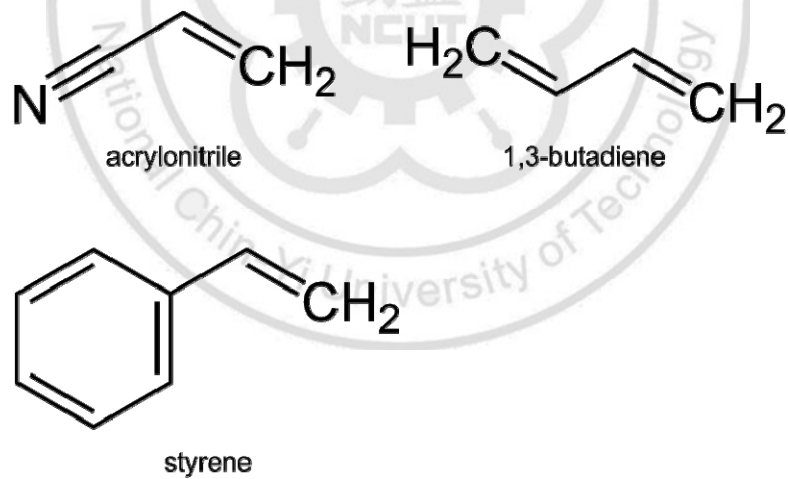


圖 2-2 Acrylonitrile Butadiene Styrene, ABS 結構式

2.1.1 起始劑與自由基反應

BPO 與 AIBN 作為單體的起始劑，在適當的溫度下，與單體產生連鎖不斷的自由聚合反應。起始劑分類很多，而本實驗於碳管表面進行聚合，則以 2,2-Azobisisobutyronitrile(AIBN)及 Benzoyl peroxide(BPO) 作為起始劑。當溫度升高時，起始劑會分解成帶有不成對電子的自由基團，然後再進行聚合反應。這兩種起始劑的熱裂解溫度 BPO 為 90 °C、AIBN 為 100°C。

當自由基產生時，自由基的不成對電子會攻擊馬來酸酐(Maleic anhydride)單體上的雙鍵，然後再與其結合生成新的自由基，然後反覆的攻擊，此這種連鎖反應不斷進行，使聚合分子量持續增加，直到單體消耗完畢，反應才會終止。

2.2 奈米碳管之介紹

高分子奈米複合材料具備的許多優良性質，高分子奈米複合材料將具有廣泛的應用前景。但如何將無機填料以奈米尺度均勻分散在分子基體中，形成一種新型高性能。

2000年Qian等人[9]，將奈米碳管摻入1wt%的多壁奈米碳管與聚苯乙烯混練製備成奈米複合材料，有效的增加複合材料斷裂強度25%。

2002年Kumar等人[10]利用擠壓成形的方法，在聚丙烯中添加5wt% 奈米碳纖製備成聚丙烯奈米複合材料，有效增加複合材料拉伸強度16%。

2007年C. F. Kuan等人[11]將乙烯基矽烷利用自由基反應接枝到多壁奈米碳管表面上(MWNT-g-VTMOS)，再利用雙螺桿與LLDPE反應壓出形成MWNT-g-VTMOS /LLDPE。當MWNT-g-VTMOS含量添加5phr可提升複材拉伸強度65.6%，衝擊強度24.8%，熱裂解溫度提升42°C。

2.2.1 奈米碳管介紹特性及應用

奈米碳管具有極佳的物理性質及化學的特性，因此對於高分子聚合物具有優異的補強效果，尤其在電氣性質、機械性質、熱性質和磁性質，它展現出低比重、高強度、高韌性、極大的表面能、彎曲延展性，且具有高的化學安定性。在許多的文獻中發現，奈米碳管運用在分子中，探討電氣性質是一個值得探討的問題。

奈米碳管，其分子結構是由二維石墨捲成的三維分子圓管，依合成的技術不同，其直徑範圍在一到數百奈米之間。由於具有微小，高強度、高導熱、高導電度、低消耗等特性，公認在微電子、半導體，導電複合材料、超級電容、燃料電池、太陽能電池，照明等多項產業。

奈米碳管較成熟的應用包括[12]:

1. 儲氫材料：奈米碳管及碳球已有多項全國專利，在燃料電池上的應用，未來有較好的成效。
2. 超級電容：奈米碳管具有良好的導電性，比表面積大，微孔直徑在幾個奈米之間，是新一代的超級電容電極材料。
3. 鋰電池：可用在正極材料和負極材料的導電劑，有效降低電及材料的阻抗，對於降低鋰電池內阻和提高充放電速率相當優良。
4. 導電材料：高的機械強度，且還有良好的導電、導熱，在包括塑膠，橡膠，纖維等應用，具有改質的良性潛力。
5. CPU 散熱材料:可採用奈米加工技術處理，其散熱性更好，在高頻時，工作溫度的熱能可以被導出，大大提高高微處理的效率。

2.2.2 奈米碳管結構

1985 年 Richard E. Smalley 教授等人以雷射鍍膜法，發現足碳型碳六十(C_{60})，是由 12 個正五邊形，20 個正六邊形所組成的，如圖 2-3。

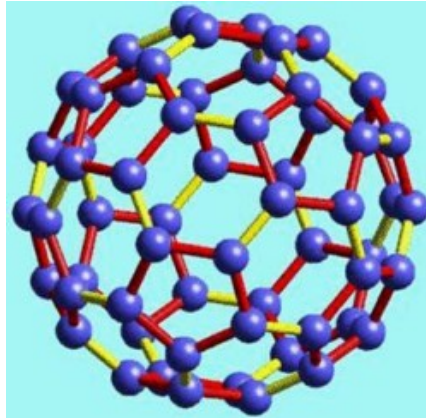


圖 2-3 球型碳六十(C₆₀)模型

奈米碳管在 1991 年由日本 NEC 公司 S. Ijima 發現[13]，之後這塊領域就被大量開始研究，由於碳管有很多獨特的材料性質，吸引各個領域的學者注目，更有人以二十一世紀的夢幻材料(Dream Material)稱之。許多研究也證實了奈米碳管這種特殊結構有極佳物理及機械性質，中圖 2-4 所示。

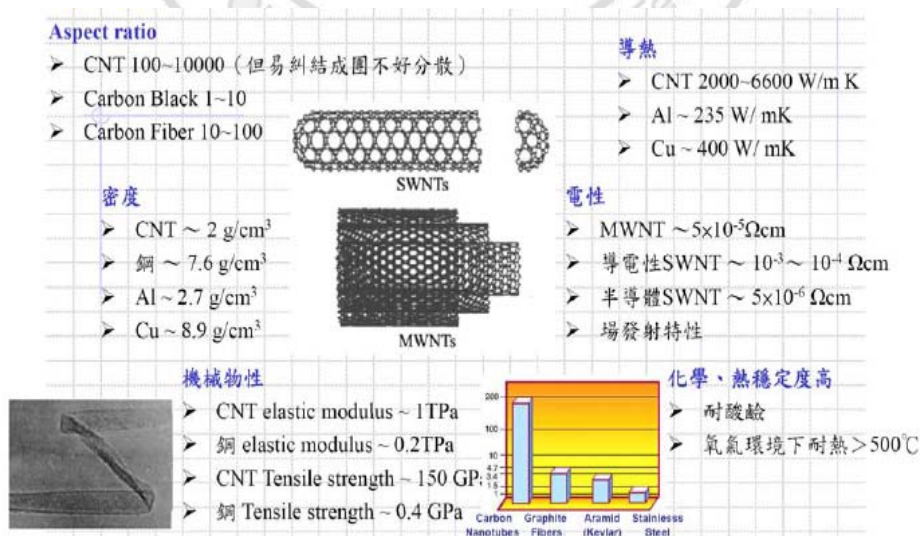


圖 2-4 奈米碳管之特性

奈米碳管是由碳原子中 sp^2 軌域混成，混合有 sp^3 所構成的結構，單壁奈米碳管是最理想的分子纖維。奈米碳管可看成是片狀石墨烯捲成的形狀(見圖2-5)，石墨本身有良好的導電性，例如耐腐蝕、耐熱、傳熱和導電都非常好。其導熱係數(thermal conductivity)大於 $2800W/m \cdot K$ 幾乎和鑽石或是藍寶石有相同的導熱能力[14]。比一般所使用的金屬銅($392W/mK$)及鋁($235W/mK$)高出許多。

奈米碳管可分為單壁奈米碳管(Single wall carbon nanotube,SWNT)、雙壁奈米碳管(Double-walled carbon nanotube,DWNT)和多壁奈米碳管(Multi-Walled Carbon Nanotubes,MWNT)，一般單壁奈米碳管(SWNT)的直徑大約在 $0.4\sim 2nm$ ，多壁奈米碳管(MWNT)直徑也不超過 $50nm$ ，長度為數微米至數毫米，奈米碳管原子在徑向被限制在奈米尺度內，其 π 電子將形成離散的量子化能階(quantized energy level)，因此產生量子物力效應，對系統的物理和化學產生一系列的影響[15]。圖 2-5 多壁奈米碳管在 TEM 下所呈現的型態。

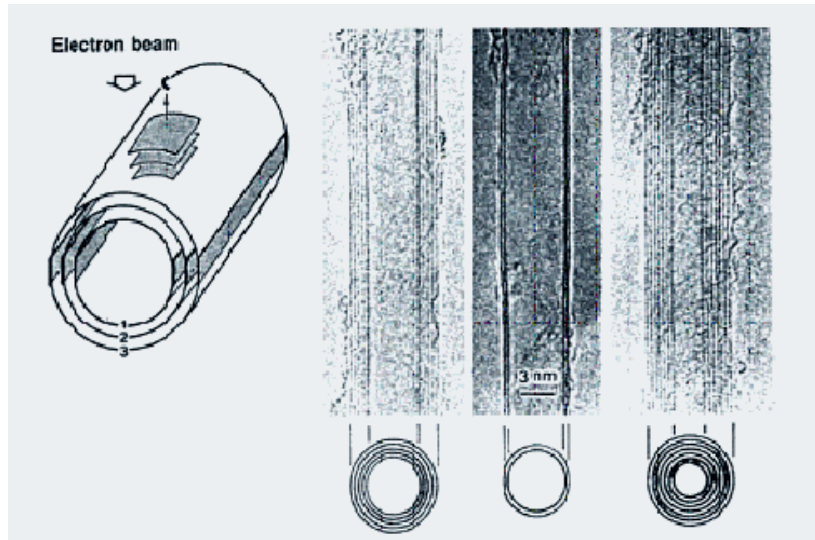


圖 2-5 TEM 下奈米碳管結構[15]

多壁奈米碳管結構為幾個至幾十個單層奈米碳管同軸構成，單層奈米碳管管管間距為 0.34nm 左右，直徑約為零至幾十奈米。如圖 2-6 所示，在利用 TEM 觀察奈米碳管尾端可能是封閉或是開口，如圖 2-7 所示，其層與層之間是藉由凡德瓦爾力吸引著，每個單壁管側面由碳原子六邊組成，兩端由碳原子五邊形封頂。

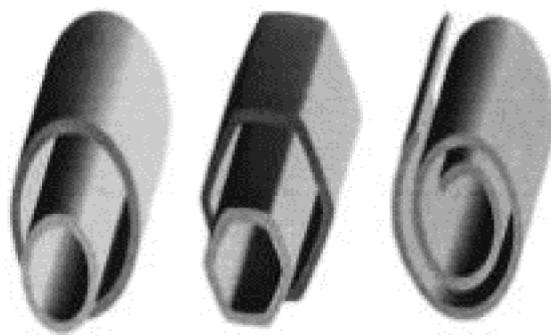


圖 2-6 同心圓多層與螺旋捲曲結構[15]

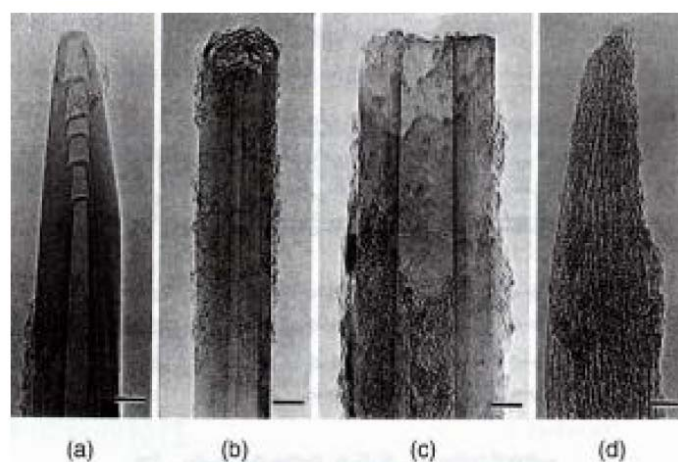


圖 2-7 多壁奈米碳管末端之不同型態[16]

單層奈米碳管捲曲的方式可分為以下三種:扶椅型(*armchair*)、對掌型(*chiral*)、拉鍊型(*zig-zag*)[17]如圖 2-8 所示。奈米碳管原子排列方式以座標(*n,m*)來表示，預測不同碳原子排列的性質[17]如表 2-1 所示。因此只要改變原子排列的結構，奈米碳管就能成導體變成半導體。目前所有的挑戰是要如何鑑定製造出具有微結構的奈米碳管。

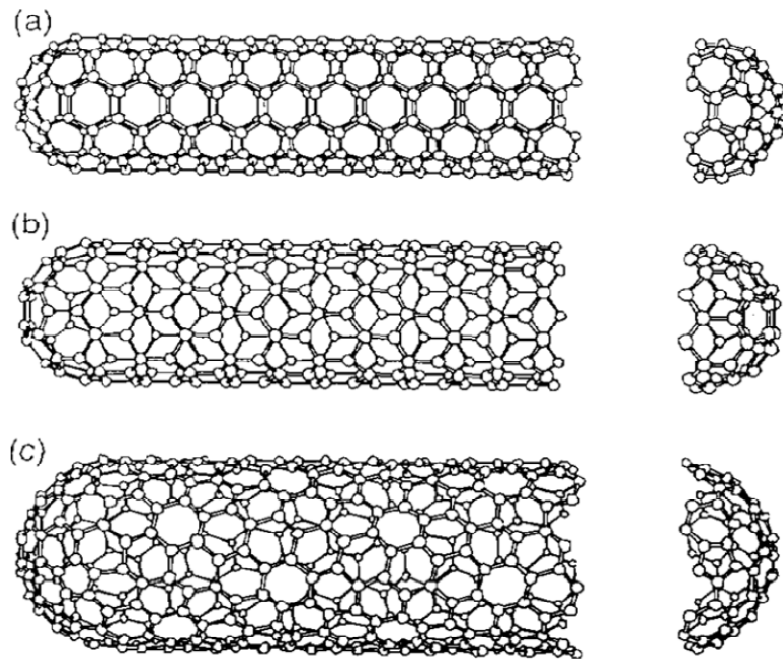


圖 2-8 三種不同結構之奈米碳管：

(a)扶椅型 (armchair)、(b)拉鍊型 (zigzag)、(c)對掌型 (chiral)[17]

表 2-1 奈米碳管原子排列結構及特性[17]

結構型態	奈米碳管指數 (n,m)	電子特性	能隙 ($E_{\text{gap}}=2\pi ac-c/d$)
扶椅型 (armchair)	$n=m$	金屬	
拉鍊型 (zig-zag)	$m=0$ $n=31$ $n \neq 31$	金屬 半導體	-0.5eV
對掌型 (chiral)	$n \neq m$ $n-m=31$ $n-m \neq 31$	金屬 半導體	-0.5eV

2.3 奈米碳管的製備

在1994年Amelinckx[18]提出，將奈米碳管生成機構分成兩個系統，分別為基部成長（base growth）和尖端成長（tip growth）兩部分，如圖2-9所示。其中除了電弧放電法外，其他方法都必須有奈米級的金屬顆粒當作催化劑，且因為基板與催化劑附著力大小不同，形成催化劑在底部或是頂端的奈米碳管，負責控制碳奈米管內徑大小的催化粒子，就先被石墨層覆蓋，一直到基部金屬催化劑吸收的碳達到飽和時，石墨成長就會從基部開始成長。

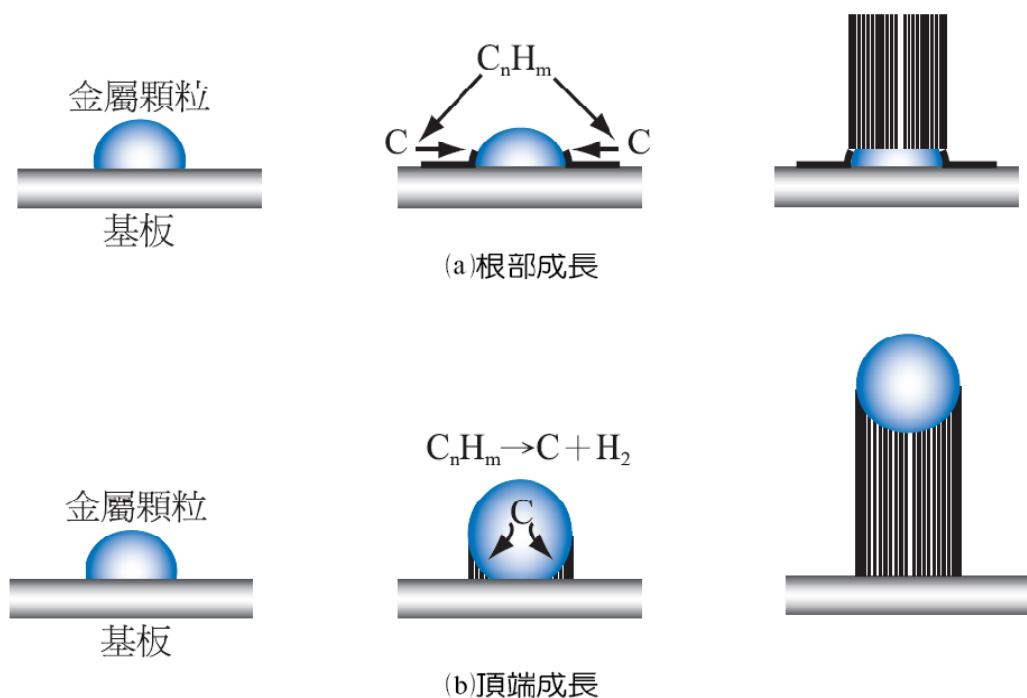


圖2-9 金屬催化劑成長奈米碳管機制圖[19]

奈米碳管的製程可分為電弧放電法(Arc discharge)、雷射蒸發法(Laser ablation method)、化學氣相沉積法(Chemical vapor deposition)、太陽能法(Solar energy method)、微波補助化學氣相沉積法(MPE-CVD Method)、高溫裂解(Pyrolysis)及火焰生成法(Flame synthesis)等。本節將針對電弧放電、雷射蒸發法和化學氣相沉積法來做介紹。



2.3.1 電弧放電法(Arc discharge)[20,21,22,23]

兩個垂直電極位於反應室的中央，陽極在上陰極在下，陽極是一根直徑為 10mm 的石墨棒，在陽極碳棒中添加金屬觸媒(鐵、鈷...)。然後將整個反應槽充滿甲烷(CH_4)、氬氣(Ar)的混合氣體，接著將兩極施加 15~30V、50~200A 的直流電，使碳棒電弧放電(arc discharge)，同時將陽極的碳與催化金屬進行高溫氣化並且沉積在陰極的石墨棒表面上，此時的沉積物會有大量集結成束，每一束都由若干管徑為 0.7~1.6nm、直徑約為 $1\mu\text{m}$ 左右的單層結構的奈米碳管。若要合成多壁奈米碳管，在陽極石墨上則不須添加金屬催化劑即可。圖 2-10 電弧放電法製備奈米碳管簡圖。

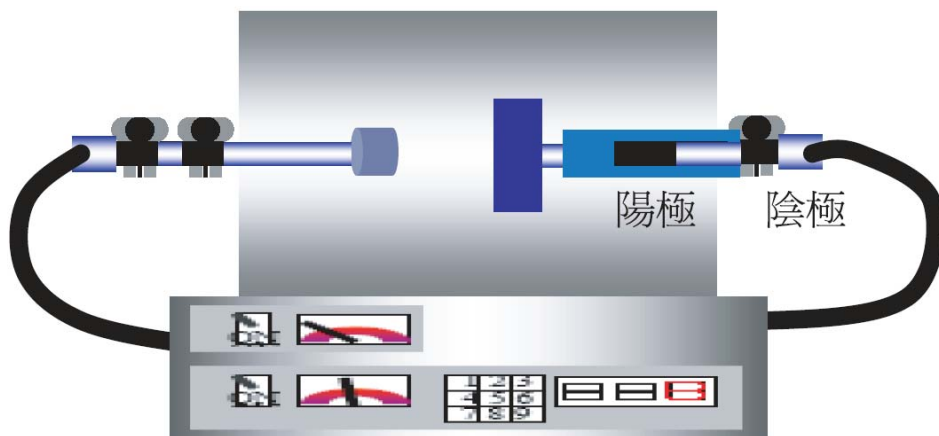


圖 2-10 電弧放電法製備奈米碳管示意圖[19]

2.3.2 雷射蒸發法(Laser vaporization)[24,25,26,27,28]

將一根金屬催化劑/石墨混和的石墨靶(target)放入高溫反應爐中的石英管中間，石英管內溫度約為 1200°C，將槽體裡面充滿氬氣，並將雷射聚焦打後打在石墨靶材上，使得石墨表面碳氣化，將這些碳氣化的粒子由高溫帶向低溫，在催化過程中就形成了單壁奈米碳管。

T.Guo 團隊研究，催化劑對於奈米碳管的生產量有很大的影響。當催化劑使用 Ni/Co 合金時，碳管的產量是比使用純金屬做催化劑要高於 10~100 倍，而 Co/Pt 和 Ni/Pt 合金當催化劑也是會有不錯的生產量。圖 2-11 為雷射蒸發法製備奈米碳管簡易圖。

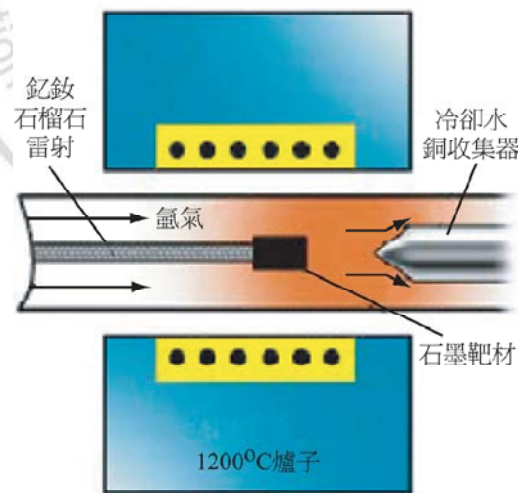


圖 2-11 雷射蒸發法製備奈米碳管示意圖[19]

2.3.3 化學氣相沉積法(Chemical vapor deposition)[29.30.31]

化學氣相沉積法(CVD)是目前做碳管最有效的方法，可以有大量表面積的生產或是擁有較多的型態特性。原理是將 CH_4 、 C_2H_2 、 C_2H_4 、 C_6H_6 等碳氫化合物的氣體通入石英管反應爐中(約 $1000\sim 1200^\circ\text{C}$)，碳氫化合物的氣體會因高溫而催化成碳，吸附在基板催化劑表面上。經由氣相沉積所製備的碳管直徑約為 $25\sim 130\text{nm}$ ，長度約為 $10\sim 60\text{nm}$ 。這個製程改善了電弧放電製程碳管碳短、低產率、低純度和高製作成本的缺點。圖 2-12 為氣相沉積法製備奈米碳管簡易圖。

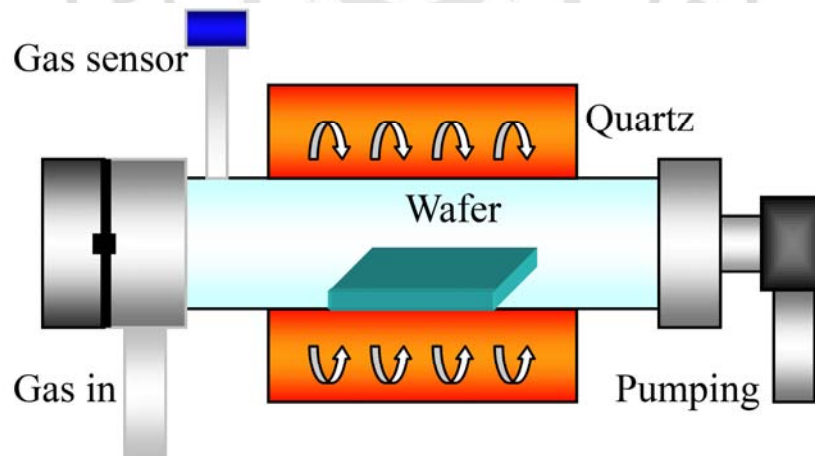


圖 2-12 氣相沉積法製備碳管示意圖[19]

綜合以上奈米碳管的製備方法將上序整理出奈米碳管優缺點如表

2-2 奈米碳管的相關特性[32]、2-3 奈米碳管製法比較[33]。

表 2-2 奈米碳管的相關特性[32]

奈米碳管性質	特性描述
單層奈米碳管直徑	0.4 ~ 3 nm
多層奈米碳管直徑	1.4 ~ 100 nm
長度	1 μ m 以上
密度	1.3 ~ 1.4 g / cm ³
導熱性	23.2 W(cm/K) ⁻¹
導電性	依管徑差異而改變 10 ⁻³ ~ 10 ⁻⁶ Ω -cm
電子放出個數	鉬的 100 倍
Li / C	1 ~ 2 (MWCNT)
Young's Modulus (SWNT)	0.67 TPa 左右

表 2-3 奈米碳管製法比較[33]

合成方法	電弧法	雷射剝離法	化學氣相沉積法
合成特點	以石墨為原料可不使用觸媒	以石墨為原料高溫合成(>2500°C)	以碳氫化合物為原料觸媒為 Fe、Co、Ni
技術優點	高溫合成(>2500°C)，結構缺陷少合成速率高設備簡單	高溫合成，結構缺陷少合成速率高可合成純度較高的 SWNTs	合成溫度低(<1200°C)可連續大量生產可配合加工進行可作pattern 設計合成選擇率高，HiPCO可有效合成SWNTs
技術缺點	批式生產，產能較小選擇率較差，非晶化碳不易去除	放大量產不易	低溫合成，結構缺陷較多
設備投資	中	高	中

2.4 奈米碳管表面改質之方法:

C_{60} 反應最主要來自於巨大的結構變形(strain)。每一個碳的混成結構為 sp^2 ，其 $\theta_p = 11.6^\circ$ ，在結構上由三角混成偏向四面體混成。因此化學鍵結有助於減緩形變。奈米碳管的兩端類似 C_{60} 結構，其化學鍵結為 sp^2 鍵結為主，由於奈米碳管兩端的結構非平面，其由形成金字塔狀(pyramidalization)所產生，原本的 sp^2 混成是為平面型狀($\theta_p = 0^\circ$)，反而變成四面體型($\theta_p = 19.47^\circ$)。如圖 2-13。

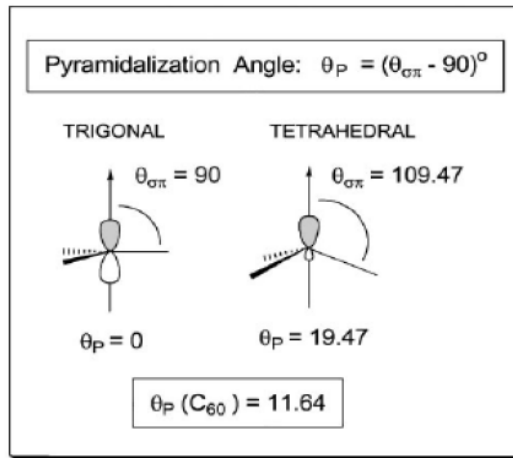


圖 2-13 平面混成和四面體混成之金字塔角 θ_p 分別為 $\theta_p = 0^\circ$ 和 $\theta_p = 19.47^\circ$ [34]

目前文獻上對於奈米碳管改質常用的方法如下所示：

1. 氧化

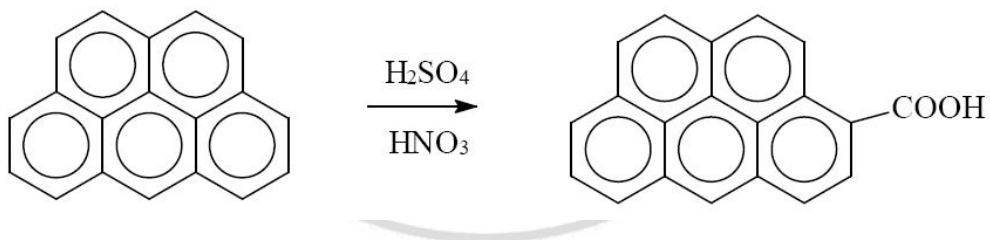


圖 2-14 奈米碳管改質之一(氧化)[35、36]

2. 醯氯化

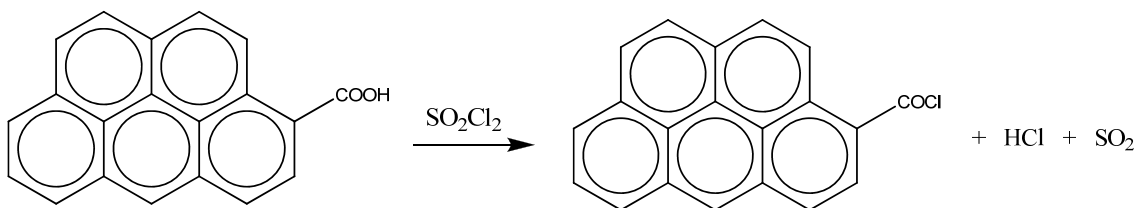


圖 2-15 奈米碳管改質之二(醯氯化)[35、37]

3. 異氰化

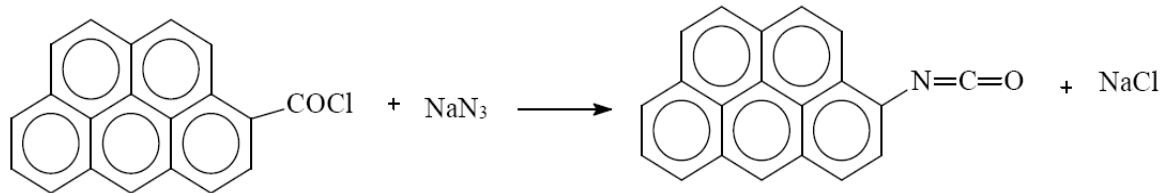


圖 2-16 奈米碳管改質之三(異氰化)[38]

4. 磺酸化

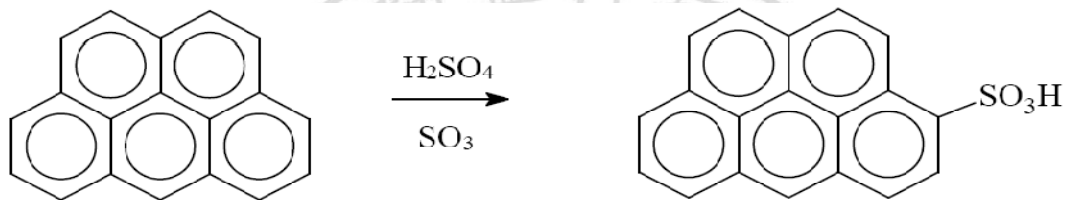


圖 2-17 奈米碳管改質之四(磺酸化)[38]

2.5 奈米碳管表面改質

2010 年 S. Munirasu[39] 等人。利用原子轉移自由基聚合法(atom transfer radical polymerization, ATRP) 方法，利用 furfuryl-2-bromo-isobutyrate 當作起始劑再添加 CuBr 與 $\text{CuBr}_2\text{-PMDET}$ 與 styrene 混合至 PMDET 螯合劑中進行反應，將 styrene 接枝至 MWNT 上形成 MWCNT grafted polystyrene。經過 ATRP 改質後的多壁奈米碳管在表面上有均勻 3nm 的 polystyrene，接枝如圖 2-18 所示。

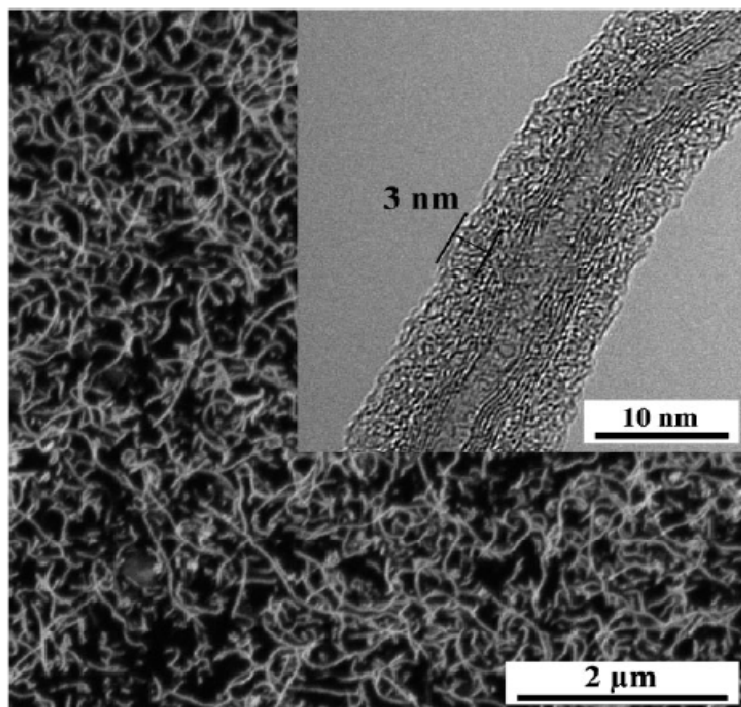


圖 2-18 ATRP 方法改質多壁奈米碳管[39]

2008年I. H. Choi [40]等人。利用Maleic anhydride、styrene、anisole、AIBN、TEMPO將ABIN當起始劑合成poly(styrene-co-maleic anhydride)-blockpolystyrene(MAS)。將溫度設定在設定在135°C反應12h。MAS在與1-pyrenemethylamine hydrochloride反應合成poly(styrene-comaleic anhydride)-block-polystyrene (PMAS)。將合成完的PMAS來進行奈米碳管表面改質。如圖2-19製備合成圖；圖2-20為經過PMAS改質之TEM圖。

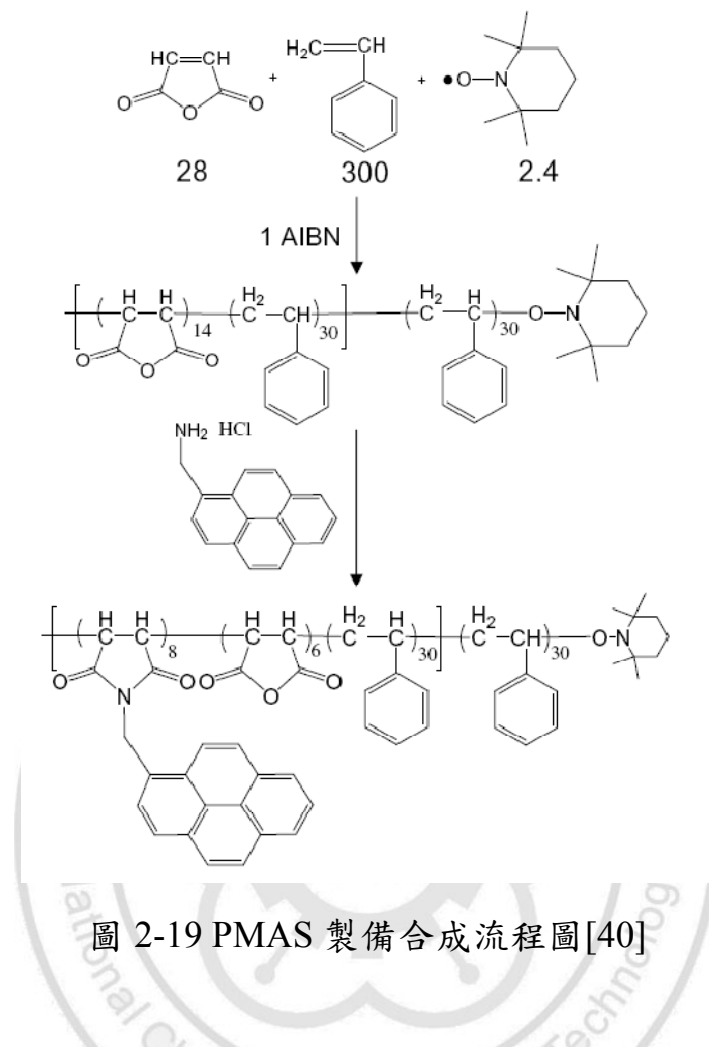


圖 2-19 PMAS 製備合成流程圖[40]

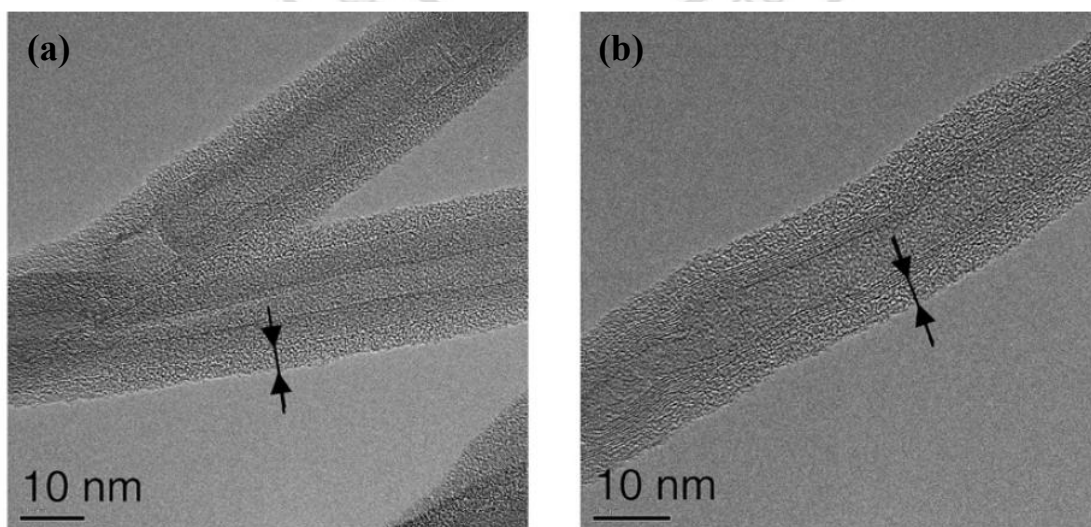


圖2-20 (a)non-crystalline material (b)PMAS modified MWNT[40]

2009 年 S. H. Liao[41]等人。先將奈米碳管利用 HNO_3 將碳管表面氧化而碳管表面形成 MWNT-COOH。再將 POA 與 MA 在奈米碳管表面進行反應形成 MWNT-POAMA，反應機制如圖 2-21。圖 2-22(a)為未經過酸洗過的奈米碳管會有糾結的現象，(b)為經過酸化後奈米碳管表面不定形(amorphous)碳會減少，(c)從 TEM 上看出箭頭所指出的分向是 POAMA 包覆在碳管表面上，厚度約有 3~10nm

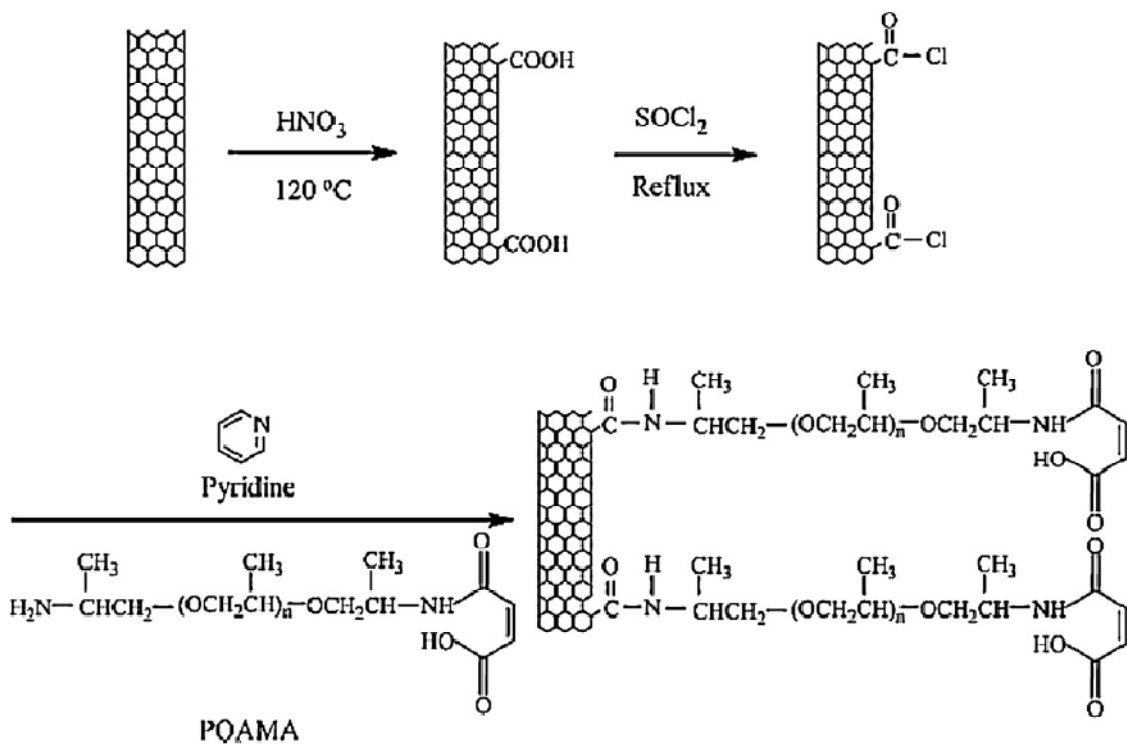


圖 2-21 POAMA 反應機制圖 [41]

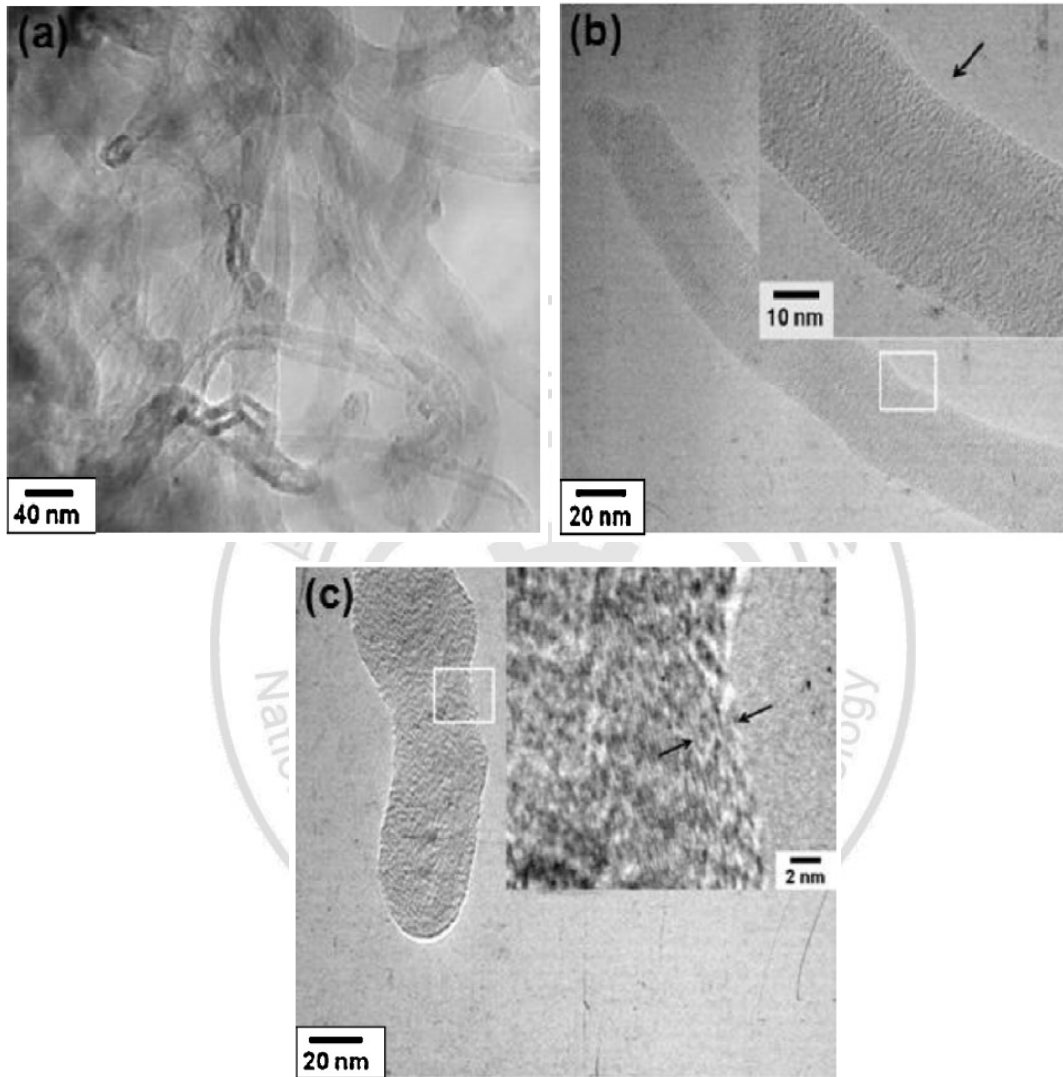


圖 2-22 (a)未改質奈米碳管 (b)酸化後奈米碳管 (c) MWNT-g-POAMA [41]

2010年C. M. Chang[42]等人。不同的單體使用不同的溶劑來對多壁奈米碳管改質，在反應時使用 O_3/O_2 (flow rate 6 Lmin^{-1} ; O_3 concentration 28 gm^{-3})混合氣體反覆在溶劑中產生氣泡進行奈米碳管的改質。分別PVDF 使用 1-methy-2-pyrrolidinone 溶劑、PSF 使用 DMF(N,N-dimethylformamide)溶劑、PPO使用 甲苯(Toluene)溶劑、PPEK 使用 氯仿(chloroform)溶劑，反應溫度控制在 60°C 來進行奈米碳管之改質，如圖2-23所示。

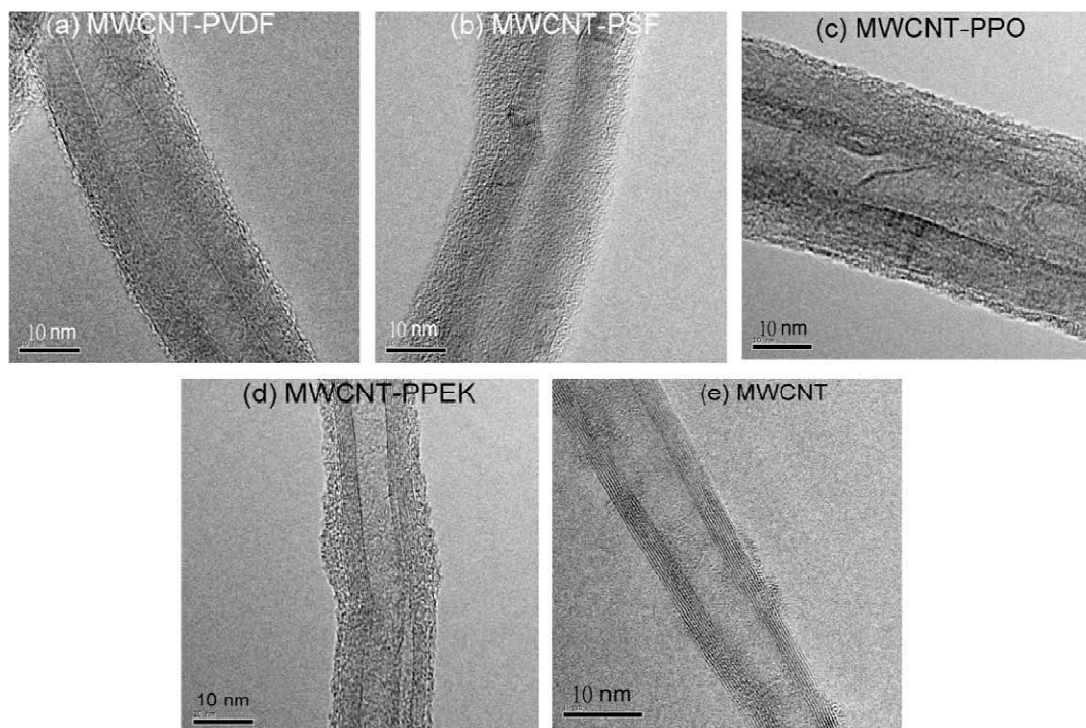


圖 2-23 以不同改質劑改質之奈米碳管的 TEM 圖 [42]

2.6 超臨界二氧化碳介紹

Andrews 在 1869 年首次發現物質具有臨界現象，便開啟了之後相關的研究工作，包括 1879 年 Hannay 和 Hogarth 二位學者發現將溶劑乙醇加壓加溫至超臨界狀態時，可溶解原本無法溶解的無機鹽類，證明超臨界流體具有高溶解度的特性，1937 年 Michels 等人量測到二氧化碳近臨界點之狀態等等。

物質通常有氣、固、液三相，但是當溫度及壓力達到臨界壓力和臨界溫度時，就會進入所謂的超臨界流體狀態。但未達到臨界點前，會存在氣體與液體兩相之間，但達到臨界點時，此介面就會消失不見。有些物質到達超臨界的狀態時，顏色會從無色轉變成其他顏色，若經減壓或是降溫，又會恢復成氣、液兩相。

超臨界是介於氣體與液體之間，其密度近於液體，黏度近於氣體，擴散係數為液體的100倍，因此具有很大的溶解能力。如表2-4所示。超臨界流體具有類似像氣體的擴散能力及液體的溶解力，有低黏度，低表面張力。由於溶解力可以隨溫度、壓力而有變化，能迅速的進入微孔隙的物質。

如圖 2-24 二氧化碳在超臨界之臨界點 (Supercritical Point $P_c=7.38\text{MPa}$ ， $T_c=31.1^\circ\text{C}$) 介於氣液相之間，圖中正方型區域為超臨界

狀態區，此狀態無論壓力如何增加皆無法使其液化，溫度如何加熱也無法變回氣相，此均勻相處於臨界壓力與臨界溫度條件之上，即稱為超臨界流體，通常物質在此均勻相中流體性質產生變化，可作為工業上製程之用途，例如清洗、萃取等等。

表 2-4 氣體、液體與超臨界流體之物性範圍[43]

Property	Liquid	SCF	Gas
Density (g/cm ³)	1	0.5~1	10 ⁻³ ~10 ⁻²
Diffusivity (cm ² /s)	10 ⁻⁶	10 ⁻³	10 ⁻¹
Viscosity (g/(cm s))	10 ⁻² ~10 ⁻¹	10 ⁻⁴	10 ⁻⁵

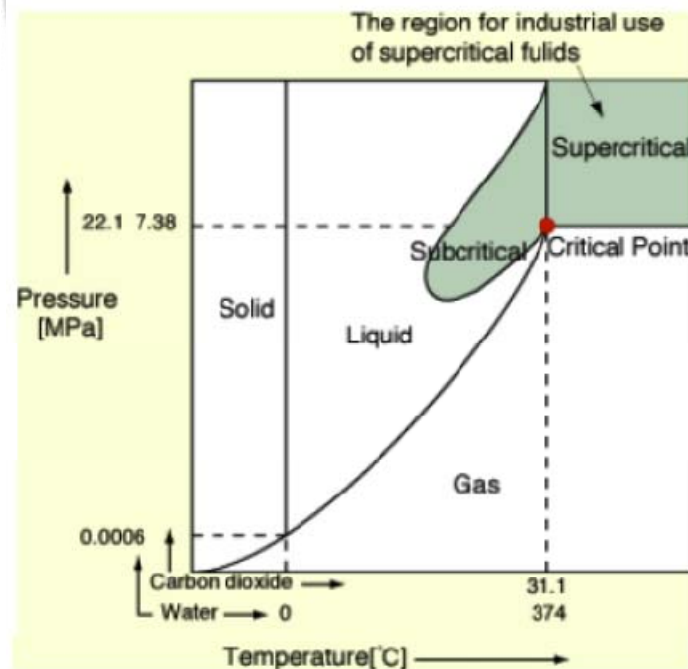


圖 2-24 水和二氧化碳之 P-T 相圖 (資料來源：Kobe Steel)

一般來說，任何物質都可以變成為超臨界狀態，但是有些臨界物質的臨界壓力和臨界溫度太高，所以比較常用的是二氧化碳，許多物質在密閉系操作下，都能藉由壓力及溫度的控制成為超臨界流體，但有些物質的臨界壓力及臨界溫度過高，在設備操作及使用成本的考量下，不予以使用。下表 2-5 示常見分子的臨界數據。

表 2-5 常見分子的臨界數據 (資料來源：工研院 環安中心)

分子	臨界溫度	臨界壓力	臨界密度	分子	臨界溫度	臨界壓力	臨界密度
H ₂	-239.9	12.8	0.032	CF ₃ Cl	28.8	38.7	0.579
N ₂	-147.0	33.5	0.314	NH ₃	132.3	111.3	0.235
Xe	16.6	57.7	1.110	CH ₃ OH	240.0	78.5	0.272
CO ₂	31.26	72.9	0.468	CH ₃ CN	274.7	47.7	0.237
C ₂ H ₆	32.3	48.2	0.203	H ₂ O	374.2	218.3	0.315
CF ₃ H	25.9	47.8	0.526		°C	atm	g/cm ³

目前超臨界流體技術常被應用於萃取(extraction)、分離(separation)、清洗(cleaning)、包覆(coating)、浸透(impregnation)、顆粒形成(particle formation)與化學反應(chemical reaction)。

雖然超臨界二氧化碳無法溶解大部分高分子，卻能如同一般有機溶劑使高分子膨潤(swelling)，幾乎所有的有機小分子或添加劑皆可溶於超臨界二氧化碳中，而藉由膨潤效應，將小分子的添加劑進入高分子基材中的擴散係數提昇4個數量級以上[44]。

2.7 超臨界二氧化碳輔助奈米碳管表面改質

2006 年 J. Steinmetz 等人[45]，雙壁奈米碳管(DWNT)利用超臨界二氧化碳方法，利用不同壓力及溫度下加入 pyrrole 和 NVC(N-vinyl carbazole)兩種單體來進行雙壁奈米碳管表面改質。使用 AIBN 當做起始劑，聚合 PPy 溫度為 40°C，壓力為 150bar 反應 4h；聚合 PNVC 分別將溫度設定為 40°C 和 70°C，壓力設定為 150bar 和 300bar，時間為 2-4h，將這兩單體包覆至雙壁奈米碳管表面上，超臨界改質如圖 2-25 所示。

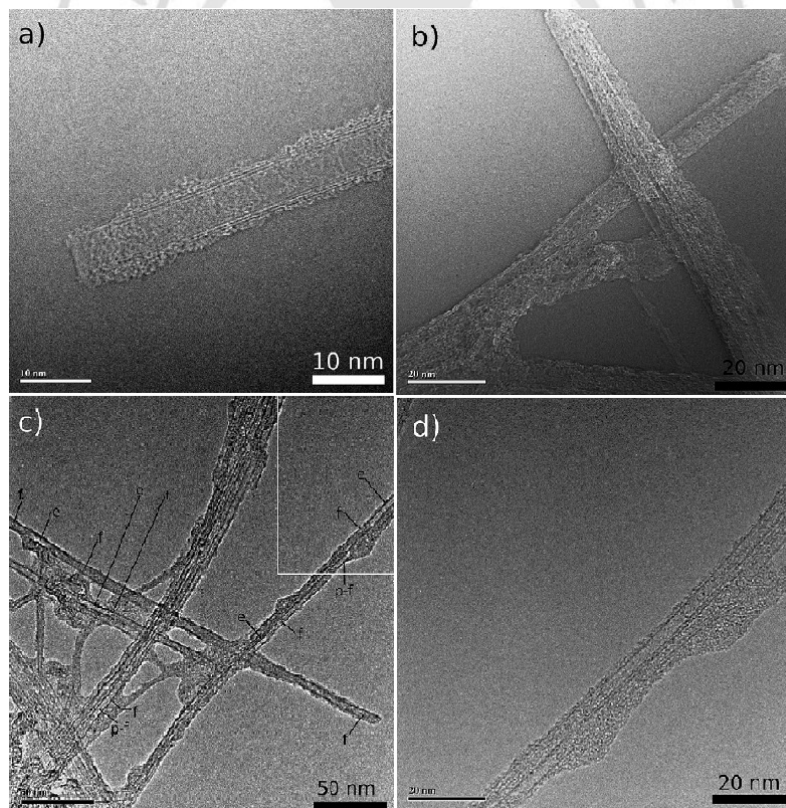


圖 2-25 於超臨界狀態下改質之雙壁奈米碳管(a)(b)PPy-DWNT, and (c)(d)PNVC-DWNT [45]

二氧化碳在超臨界狀態時，常會伴隨著對物質極性的改變及強大的質傳效益，利用超臨界二氧化碳或乙醇來輔助奈米碳管的改質，已經成為近兩年來學術界研究之重點。2007 年Baohua 等人[46]首先提出利用超臨界二氧化碳輔助amino ethylmethacrylate(AEMA)改質奈米碳管，研究發現PMMA 分子鏈完整批覆在奈米碳管表面，厚度為數奈米。2007 年底 E. H. Lock[8]等人亦提出以二氧化碳超臨界流體可以強迫乙烯基單體進入單壁奈米碳管內，達到碳管內、外皆有聚合物存在的效果。



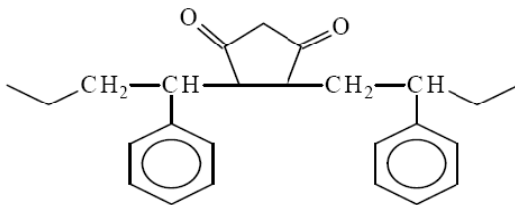
第三章 實驗部分

3.1 實驗設備

1. 改質奈米碳管合成設備：七福工業股份有限公司
2. 超臨界二氧化碳改質合成設備：聯盛科技股份有限公司
3. 真空烘箱：可達 200°C
4. 塑譜儀：PLASTORGRAPH
5. 游標卡尺：精密度 0.01 μ m
6. 萬能拉力機：薪雅儀器
7. 衝擊試驗機：Dynisco Polymer Test
8. 射出機：全力發機械廠股份有限公司
9. 高溫萬馬力：荃盛實業股份有限公司
10. 熱重損失分析儀(TGA)：Thermal Analyzer TGA-Q50
11. 動態機械分析儀(DMA)：Thermal Analyzer DMA-Q800
12. 熱變形溫度(HDT)：CEAST HDT Junior
13. 傅式轉換紅外線光譜分析儀(FT-IR)：DIGILAB FTS-3100
14. 拉曼光譜儀(Olympus IX 70 顯微鏡 + Jobin-Yvon U1000 光譜儀)
15. 場發射掃描式電子顯微鏡(FE-SEM)：JSM-7401F
16. 高解析穿透式電子顯微鏡(HR-TEM)：JEOL JEM-2010

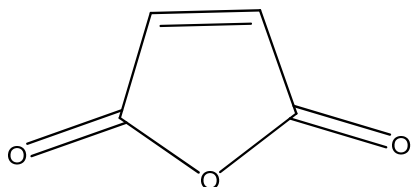
3.2 藥品或材料

1. 多壁奈米碳管(Multi-wall carbon nanotube,MWNT) (直徑 10-40nm、長 1-25 μ m, 純度>93%) (韓國 C_{NT} C₁₀₀)
2. 雙壁奈米碳管(Double-walled carbon nanotube,DWNT) (直徑< 2 nm、長 5-15 μ m, 純度>90%) (深圳市納米港有限公司) (辛耘企業股份有限公司代理)
3. 單壁奈米碳管(Single wall carbon nanotube,SWNT) (直徑< 2 nm、長 5-15 μ m, 純度>90%) (深圳市納米港有限公司) (辛耘企業股份有限公司代理)
4. 碳黑(Carbon Black 簡稱 CB)
5. PC/ABS (PC-540 來源：奇美實業)
6. SMA (styrene maleic anhydride copolymer)
(來源：大化實業股份有限公司)



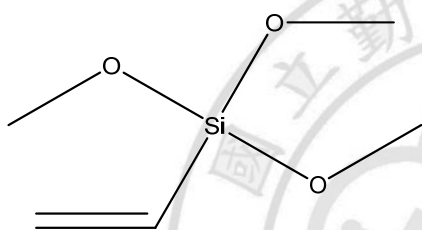
7. Maleic anhydride (簡稱 MA)

(98%, Fluka) Mw : 98.06



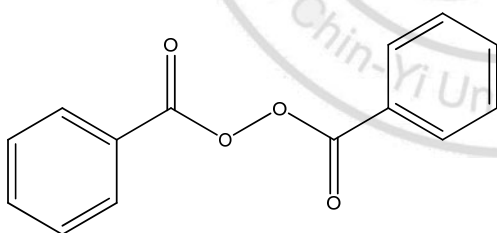
8. Vinyltrimethoxysilane (簡稱 VTMO)

(97%, Aldrich) Mw : 148.23



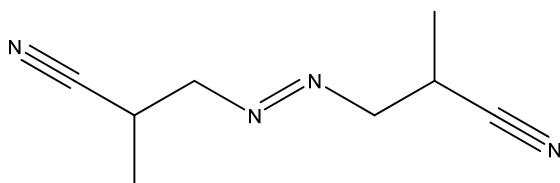
9. Benzoyl peroxide (簡稱 BPO)

(Fluka) Mw : 242.23



10. Azobis isobutyronitrile (簡稱 AIBN)

(SHOWA)



11. 分子篩
12. KBr
13. Acetone
14. DMF ((N,N-dimethylformamide))

3.3 實驗步驟

3.3.1 在丙酮溶劑下改質奈米碳管

先以小量進行碳管表面改質。首先秤取 1.5g 碳管(MWNT)、9g 單體(MA or VTMOs)、12g 起始劑(BPO or AIBN)。先將碳管與單體加入 300ml 溶劑中，放置超音波震盪 10 分鐘，之後放置於四頸燒瓶中，並控溫在 80°C，等溫度到再加入起始劑。反應時間為 5h，最後再利用丙酮反覆清洗將起始劑清洗乾淨，再利用真空烘箱以 60°C 烘烤 24h，得到改質過後的奈米碳管。

3.3.2 於超臨界二氧化碳狀態下改質奈米碳管

圖 3-1 與 3-2 為超臨界裝置圖。在裝置反應槽裡秤取 0.05g 奈米碳管、0.5g 單體(MA or VTMOs)、1g 起始劑(AIBN)，放入 15ml 丙酮溶液中，放入超音波震盪數分鐘將單體與起始劑溶於丙酮溶液中，放入反應槽裡。多壁奈米碳管(MWNT)與單壁奈米碳管(SWNT)，利用幫

浦將二氧化碳打入反應槽體中，將壓力設定在 1200psi、反應槽外圍溫度設定為 75°C，反應時間 2h；雙壁奈米碳管(DWNT) 條件，二氧化碳壓力設定為 3000psi、反應槽外圍槽溫度設定為 68°C，反應時間 3h。反應結束後，再利用丙酮反覆清洗，將多餘的起始劑清洗掉，之後放入真空烘箱 60°C 烘烤 24h，得到經過超臨界二氧化碳改質後奈米碳管。改質後奈米碳管以 MWNT-g-MA-A-SCF 代號做表示。MWNT-g-MA 代表 MA 單體接枝奈米碳管，A 代表利用丙酮(Acetone)溶劑改質，SCF 代表利用超臨界二氧化碳(Supercritical Fluid)改質。反應架構流程圖如 3-3。



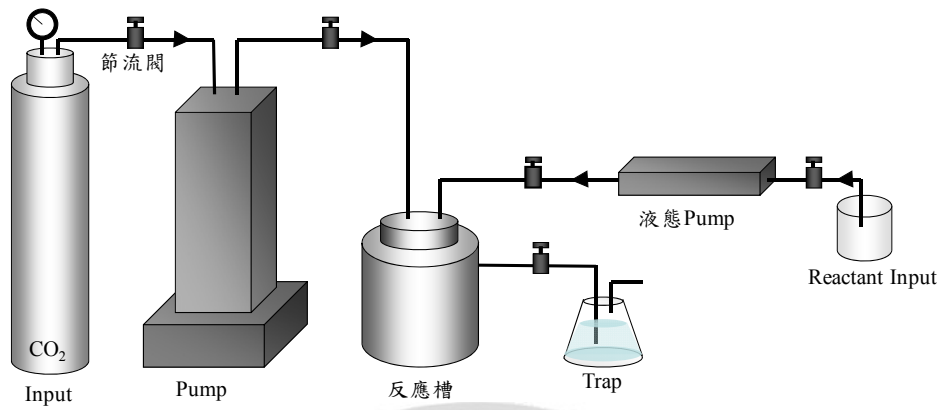
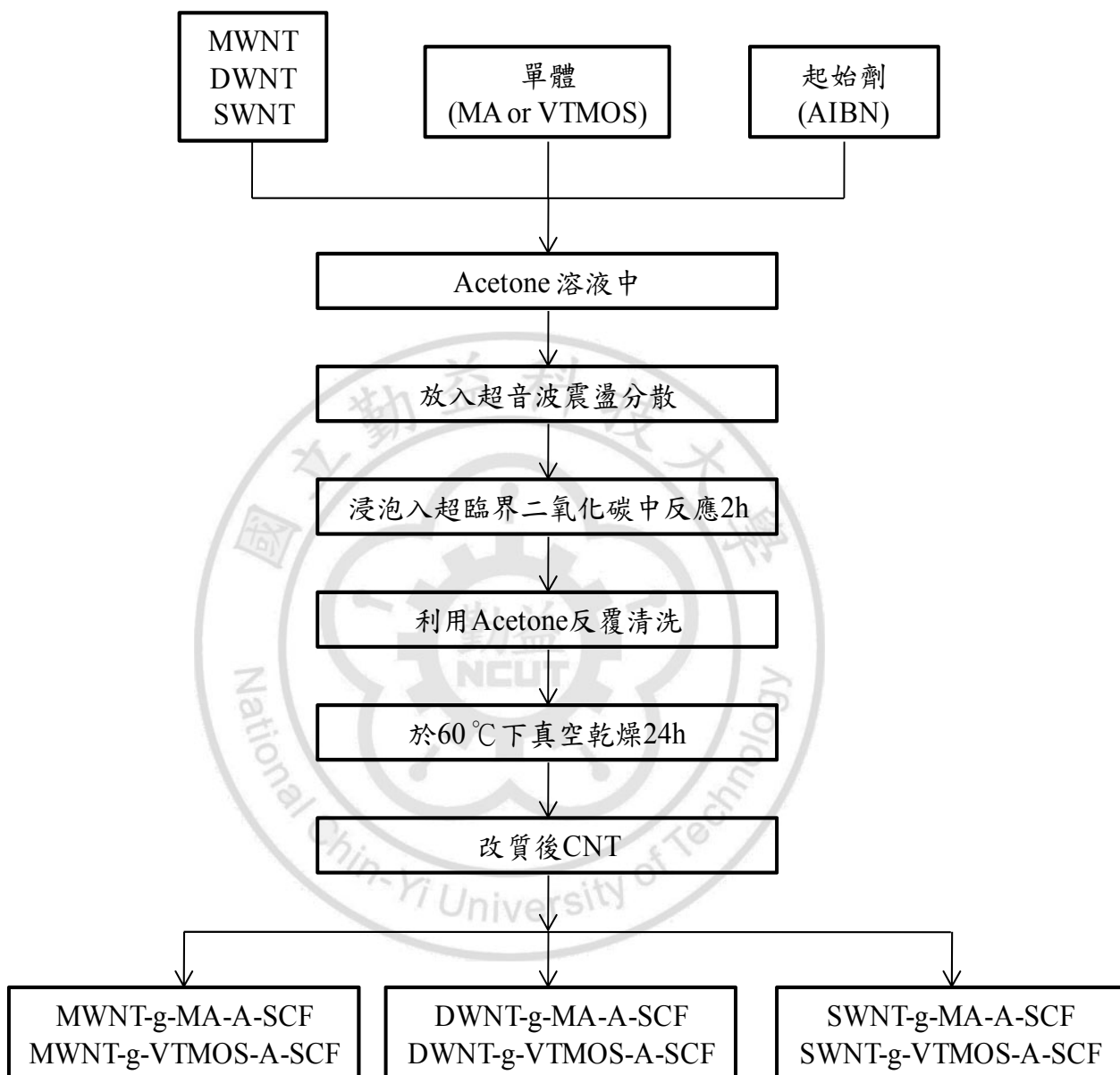


圖 3-1 超臨界二氧化碳裝置示意圖



圖 3-2 超臨界二氧化碳設備圖



※：其中符號 A 代表 Acetone 溶劑，符號 SCF 代表在超臨界二氧化碳狀態下

圖 3-3 於超臨界二氧化碳狀態下改質奈米碳管之流程圖

3.3.3 奈米碳管在丙酮溶劑下之大量改質(MWNT-g-MA- A-L)

前面先以小量改質，得知比例後再於此進行大量奈米碳管改質，首先秤取 70g 碳管(MWNT)、90g 單體(MA)、120g 起始劑(BPO)與 4L 丙酮混合再放入超音波震盪分散，放入大型迴流反應系統。將大型迴流系統溫度加熱到 80°C 之後再放入起始劑，進行改質動作，時間為 6h 反應結束再利用丙酮反覆清洗，再利用 80°C 真空烘箱烘烤 24h，得到改質後奈米碳管，反應至機制圖如圖 3-4。改質後奈米碳管則以 MWNT-g-MA-A-L 代號做表示，MWNT-g-MA 代表 MA 單體接枝奈米碳管，A 代表利用丙酮(Acetone)溶劑改質，L 代表大量奈米碳管已進行改質。

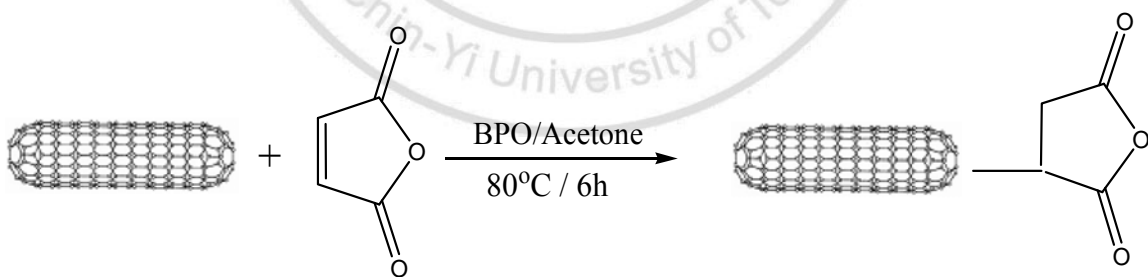


圖 3-4 Maleic anhydride(MA)反應機制圖

3.3.4 奈米碳管在 DMF 溶劑下之大量改質(MWNT-g-VTMOS- D-L)

與 Acetone 改質碳管所秤取的量一樣，70g 碳管(MWNT)、90g 單體(VTMOS)、120g 起始劑(BPO)與 4L DMF 混合再放入超音波震盪分散，將溫度加熱至 80°C，反應時間為 6h，反應結束後再利用 DMF 反覆清洗，再利用 150°C 真空烘箱烘烤 24h，得到改質後奈米碳管。改質後奈米碳管則以 MWNT-g-VTMOS-D-L 代號做表示，MWNT-g-VTMOS 代表 VT MOS 單體接枝奈米碳管，D 代表利用 DMF((N,N-dimethylformamide)溶劑做改質，L 代表質奈米碳管經大量改，圖 3-5 為大型迴流裝置圖。

在丙酮溶液中改質與在 DMF 溶液改質的差別為：利用丙酮溶液改質需要靠丙酮蒸氣壓將槽內溫度加熱到起始劑的反應溫度。而在 DMF 溶劑下進行改質，是因為 DMF 沸點為 150°C；DMF 在反應槽裡當溫度加熱 80°C 時再放入起始劑，內部溫度不會因加入起始試劑而內部溫度會有下降。反應機制圖如 3-6;3-7 為奈米碳管表面官能基化之流程圖。



圖 3-5 大型迴流改質設備圖

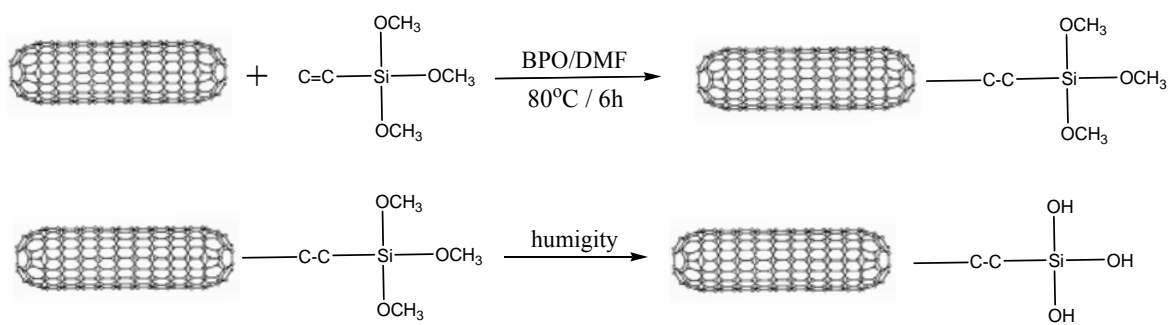
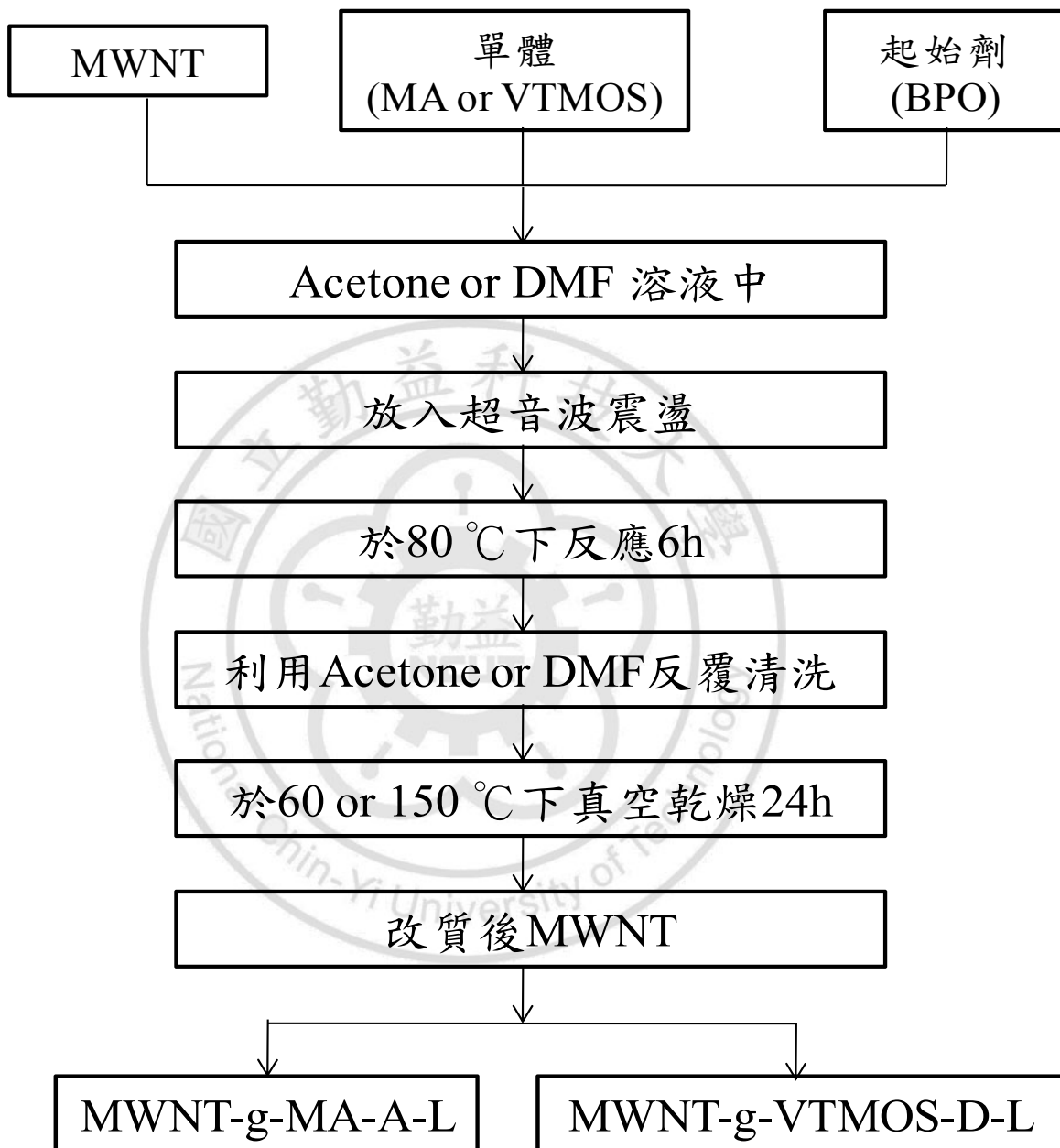


圖 3-6 以 Vinyltrimethoxysilane(VTMOS)改質之機制圖



※：其中符號 D 代表 DMF 溶劑

圖 3-7 奈米碳管表面官能基化之流程圖

3.3.5 混練試片製作

(一) 塑譜儀(Brabender)混練

先利用小型改質後奈米碳管先秤取各種比例，分別利用塑譜儀混練熱壓。之後再裁成 ASTM 試片，再進行機械性質測試，得知每一種比例在不同成分下的性質。Brabender 混練溫度設定為 230°C、轉數為 60rpm、混練時間設定為 10min，混練完之後利用熱壓機壓片，熱壓機溫度上下模設定為 230°C，熱壓時間為 60 秒，壓成為長 125mm、寬 110mm、厚 3mm 的試片，再裁成寬 13mm 試片來進行性質分析。

(二) 於高溫下進行萬馬力混練

先以塑譜儀做基本檢測測試之混練配方後，依此配方再將大量改質後奈米碳管利用高溫萬馬力混練加工製備成 PC/ABS 奈米複合材料塑膠粒。高溫萬馬力加工條件為外溫設定為 180°C、混練時內料溫控制在 200°C 左右、混練時間為 10~15 分，混練結束經切粒造粒後再經由射出機射出 ASTM 標準試片，再做一系列的機械性質、熱性質、微觀性質分析。流程架構流程如圖 3-8。

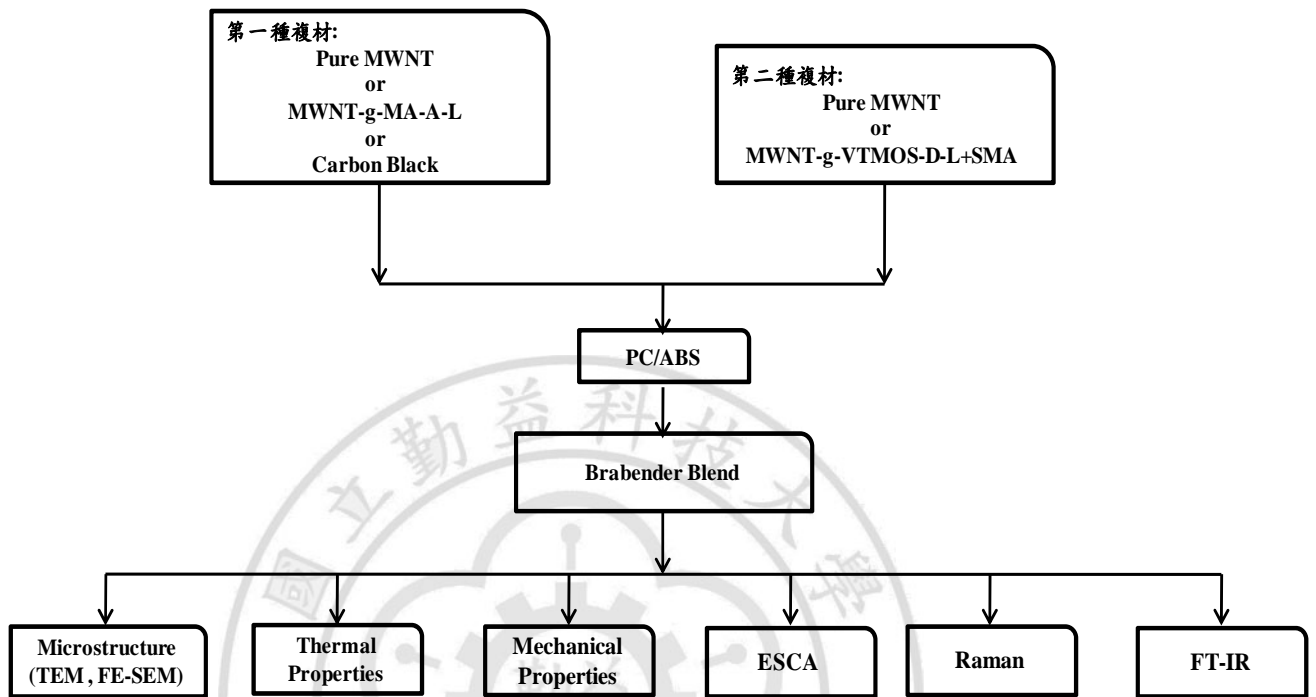


圖 3-8 複合材料實驗流程圖

3.4 測試方法及儀器

3.4.1 紅外線光譜儀(FTIR Spectroscopy)分析

利用紅外線光譜儀(FTIR Spectroscopy, Digilab Excalibur FT-IR)系統，測試 SWNT 或 DWNT 或 MWNT 接枝 MA 或 VTMOs 後之 C=C、Si-O-CH₃ 官能基之變化。

3.4.2 拉曼光譜(Raman scattering spectra)分析

拉曼光譜的測試，是不同材料有不同的震動光譜，而樣品小晶格的變化也能察覺到，因此可藉由拉曼光譜的分析來瞭解樣品晶體的結構。本實驗儀器為 Olympus IX 70 顯微鏡 + Jobin-Yvon U1000 光譜儀。以波長 632.8nm(紅外光)的氦-氖雷射(He-Ne laser)來進行分析。本實驗是將適量的碳管利用溶劑分散滴入 silicon wafer 表面上，再進行 Raman 分析而由 Raman 光譜可得知碳管經過改質後在 D-band 和 G-band 面積比會因改質後 D/G 面積比值會增加。

3.4.3 高解析度穿透式電子顯微鏡(HR-TEM)分析

先將奈米碳管分散在丙酮溶液中，在超音波下震盪分散均勻，吸取一滴溶液滴到銅網上，放入烘箱去除溶劑，利用 JEOL JEM-2010 之 HR-TEM，加入電壓為 200KV，觀察奈米碳管表面經過改質後會再碳管表面包覆一層 MA 或 VTMO 的高分子薄層。

3.4.4 場發射電子顯微鏡(FE-SEM)分析

分別將奈米碳管與製備好的複合材料衝擊試片之斷面黏在導電膠上，再經過真空蒸鍍將材料鍍上一層黃金膜，再放入 SEM 中觀察，觀察奈米碳管在複材中分散情形。

3.4.5 動態機械分析儀(DMA)

取約長 35mm x 寬 12mm x 厚 3mm 試片，固定在雙懸臂夾具上。測試頻率為 1MHz 且升溫速率為每分鐘 5°C 上升至 160°C，測量材料之儲存模數(Storage modulus)和阻尼係數($\tan\delta$)。

3.4.6 熱變形溫度分析(HDT)

熱變形溫度主要是測量溫度升高時，塑材受彎曲負荷變形時的測定方法。放置 450kPa 負載將溫度升溫直到變形量為 0.25mm 時的溫度。分別探討在不同改質劑含量時的碳管，對複材之熱變形溫度有何影響？

3.4.7 熱重損失分析(TGA)

分別秤取碳管 5~10 毫克放入 TGA 分析之白金盤中，並在氮氣環境下，以每分鐘 20°C 昇溫到至 700°C，藉由圖譜分析碳管表面經過改質後之重量。奈米複材也與上敘一樣，觀察奈米複材熱重損失與熱裂解行為的影響。

3.4.8 化學分析電子能譜儀(XPS)

將奈米碳管與少量的 KBr 利用油壓機壓成錠，因碳管本身不好團聚，利用少量的 KBr 將碳管壓成錠進行分析，由分析圖譜中會有 K 和

Br 的鍵結存在。首先先進行樣品表面初掃圖，掃描範圍由 0 到 1100eV，由光譜中可得知樣品表面含有所知所有元素，接著再針對各元素進行區域性多次掃描。本實驗分析元素為 C、O、Si，鍵結環境為 MA 和 VT MOS。

3.4.9 機械性質分析

依 ASTM 規範射出標準試片進行拉伸試驗(D638)、彎曲試驗(D790)及衝擊強度(D256)測試。

(一)拉伸試驗(D638)，樣品長 127 mm、寬 25 mm、厚 3 mm 試片，

測試至少 5 片，夾頭拉伸速率為 50 mm/min 記錄拉伸強度。

(二)彎曲試驗(D790)，樣品長 80 mm、寬 25 mm、厚 3 mm 試片，

測試至少 5 片，試片支持點距離為 50 mm，夾頭向下速率為 10 mm/min 記錄抗折曲折強度。

(三)衝擊強度(D256)試驗，樣品長 80 mm、寬 12.7 mm、厚 3 mm

試片，測試至少 5 片，利用 Izod 擺錘方法測試衝擊試片，試片

經過衝擊後斷裂時損耗的能量即為衝擊能量。

第四章 結果與討論

一般碳管改質方法多為強酸改質，經過改質後的強酸廢液處理又是一件難事。本實驗利用對環境傷害較小的溶劑來對奈米碳管進行改質，讓奈米碳管改質也有相同於酸洗改質後的效果。

本研究將實驗分成四大部份進行：

第一部份在溶劑下利用自由基原理以 MA 與 VTMOs 對碳管表面改質，如圖 3-5 流程方式。第二部份利用超臨界二氧化碳狀態下浸泡使用不同壓力及溫度來進行 MA 與 VTMOs 對碳管表面改質，如圖 3-2 流程方式。再進一步比較在溶劑下與超臨界二氧化碳狀態下兩種方法在碳管表面上是否可以將改質劑成功接枝到碳管表面上。

接著第三部份和第四部份是先將第一部份大量改質。以改質 (MWNT-g-MA-A-L) 或未改質多壁奈米碳管 (Pure MWNT) 或碳黑 (Carbon Black)，以相同 3wt% 比例分別與 PC/ABS 做混練製備成奈米複合材料來進行各種分析。第四部份利用 SMA 當母粒，將改質 (MWNT-g-VTMOs-D-L) 或未改質多壁奈米碳管 (Pure MWNT) 分別混練製備成 10wt% 母粒；再分別稀釋成 1、2、2.5、3wt% 再與 PC/ABS 做混練，再接著進行不同分析測試。不以第二部份改質碳管作混練原因是，經過超臨界二氧化碳改質後的奈米碳管產量太少，以目前設備無法放大，

所以就以第一部份改質方式進行碳管大量改質再進行不同分析。第三部份與第四部份差別在於碳管進入加工混練時因加工溫度提高會導致碳管表面接枝劑會裂解掉，所以在第四部份採用 SMA 做為母粒粒子，以 SMA 做為母粒方式來延緩碳管表面上接枝劑之裂解行為。

4.1 第一部份：在溶劑下以單體進行奈米碳管改質

經過改質後奈米碳管在 TEM 觀察下，奈米碳管表面會包覆一層改質劑。FE-SEM 觀察下，改質後奈米碳管因包覆在表面的改質劑量很少，所以經過 FE-SEM 觀察，並無法觀察非常仔細，只有略微增厚現象。從 Raman 光譜分析中 MA 與 VTMO 接枝至奈米碳管表面上，在拉曼光譜分析中 D-band 與 G-band 的比值(D/G)會有提升的趨勢。以 FTIR 分析中可以解析出碳管表面會有 MA 的 1739cm^{-1} C=O 吸收峰，VTMO 的 950cm^{-1} Si-O-CH₃ 吸收峰。

4.1.1 高解析穿透式電子顯微鏡(HR-TEM)分析

為了證明改質劑是否有無包覆在碳管表面上，因此利用高解析穿透式電子顯微鏡來觀察碳管表面。圖 4-1 為未經改質過的奈米碳管表面，在圖 4-1(a)(b)為未改質米碳管之巨觀圖，(c)(d)為奈米碳管單根微觀放大圖，從碳管表面箭頭所指方向是不定形碳(amorphous)，不定形的碳

量越少代表碳管的純度越高。



圖 4-1 (a)(b)(c)(d) 為未經改質多壁奈米碳管之 TEM 圖

經過自由基反應方式將改質劑包覆在碳管表面上，如圖 4-2(a)所示，經過 MA 改質後，在碳管表面上明顯看出約有一層 1-3nm 厚度的改質劑包覆在碳管表面上，從圖 4-2(b)可以很明顯的看出以 MA 改質的奈米碳管，在碳管表面上改質劑是很平整的包覆在碳管表面上。圖 4-3(a)是為經過 VT MOS 改質約有 5~10nm 厚改質劑附著在碳管表面上。因此可發現利用起始劑在碳管表面產生自由基反應，使得改質劑能包覆在碳管表面上。

圖 4-2(a)上在碳管的交叉處改質劑的量為最多，原因是交叉處是碳管缺陷最多的地方，能使改質劑更容易包覆上去。圖 4-3 (b)可看出 VT MOS 在碳管表面的改質較不平整，而 MA 改質(圖 4-2(a))相比較下較為平整。

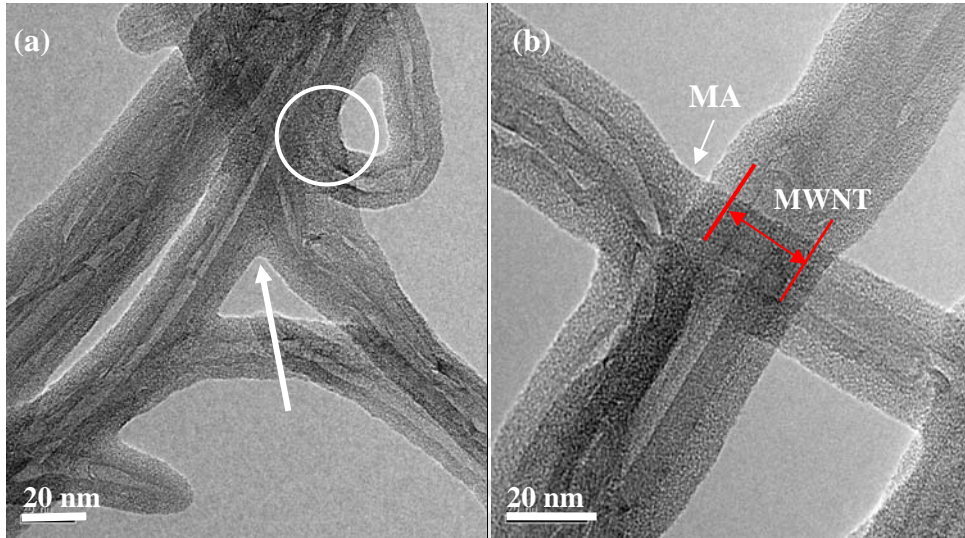


圖 4-2 改質奈米碳管之 TEM 圖(MA)

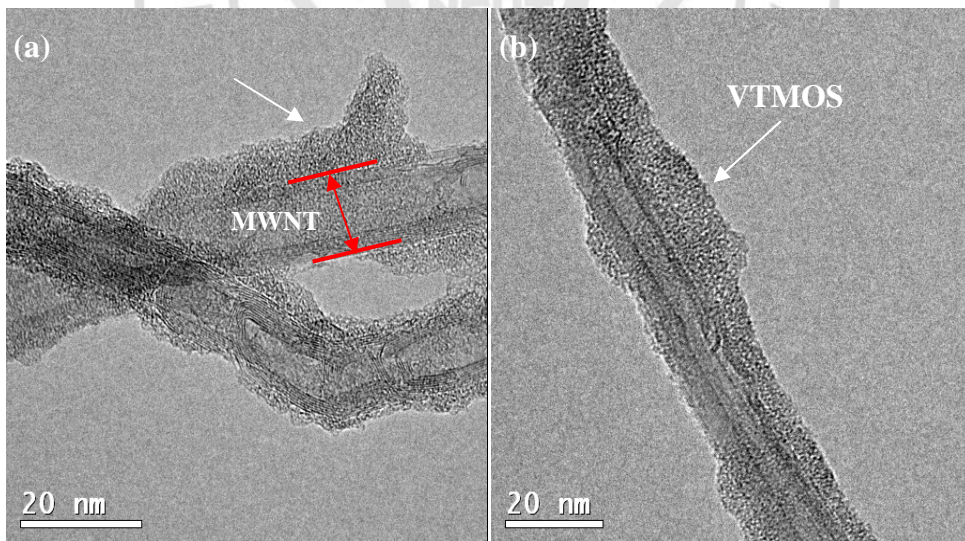


圖 4-3 改質奈米碳管之 TEM 圖(VTMOF)

4.1.2 場發射電子顯微鏡(FE-SEM)分析

利用場發射電子顯微鏡可發現，奈米碳管未經過任何處理時，呈現雜亂的型態，並無特定方向，如圖 4-4 所示。圖 4-4(a)為未經過改質時的奈米碳管，從圖中未改質的奈米碳管的表面較為平整，經由改質後從圖 4-4(b)、(c)為經過 MA、VTMOS 改質的奈米碳管。可看出經過改質後的奈米碳管約有增厚現象，表面也略為粗糙，其原因為改質劑包覆碳管表面，但是改質劑包覆在碳管表面厚度很薄。以 TEM 觀察改質劑在碳管表面包覆約有 2~3nm，但若以 FE-SEM 觀察無法觀察的非常仔細，但從圖上觀察略約有增厚現象。

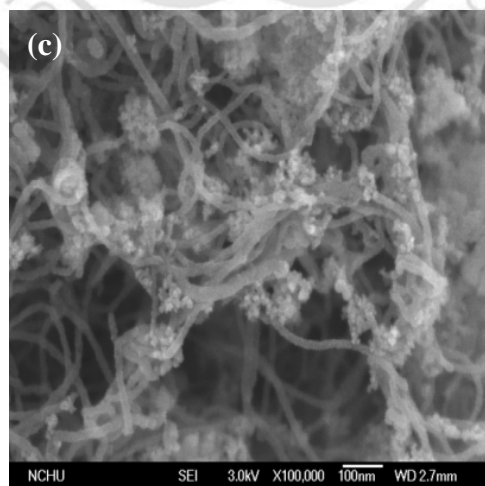
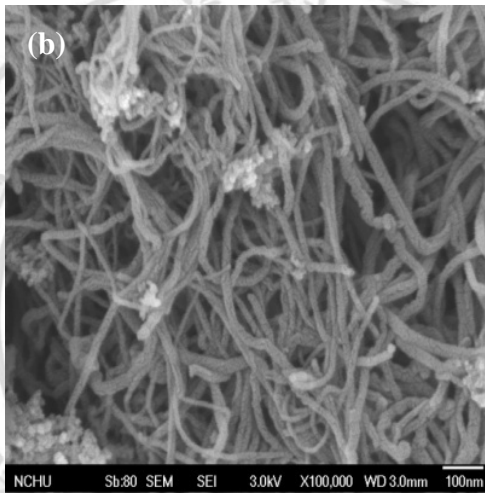
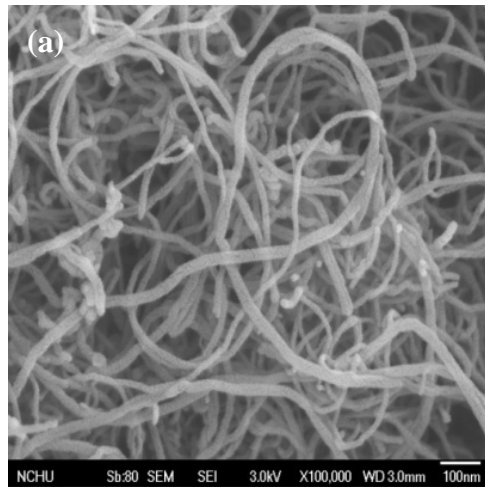


圖 4-4 (a)未改質 (b)以 MA 改質 (c)以 VMTOS 改質之

奈米碳管之 FE-SEM 圖

4.1.3 拉曼光譜(Raman)分析

在拉曼光譜分析通常將 1350cm^{-1} 稱為 D-band (Discorder band)，將 1580cm^{-1} 吸收峰稱為 G-band(Graphitic band)。在純石墨碳的 Raman 光譜通常會有兩個波峰存在。D-band 代表奈米碳管不規則的結構，G-band 則代表奈米碳管規則之石墨結構，奈米碳管經表面改質破壞後，則經 D/G 面積比值將會增加。

圖 4-5 為奈米碳管改質前後之拉曼光譜分析。圖 4-5(a)為未改質奈米碳管其 D-band 與 G-band 面積比為 0.72，(b)經過 MWNT-g-MA 改質後 D/G 面積比為 0.99，(c)MWNT-g-VTMOs 之 D/G 面積比為 0.92。證明經過改質奈米碳管可對奈米碳管結構進行破壞，碳管表面被破壞則 sp^3 混成軌域的程度就增加。從未改質的多壁奈米碳管的 D/G 值為 0.72，但經過改質後多壁奈米碳管在 D-band 與 G-band 面積比皆大幅上昇，代表奈米碳管經過改質後，碳管表面的部份的 C=C 鍵結被打斷變成 C-C 鍵，形成奈米碳管的缺陷，這些變化值則顯示於表 4-1。

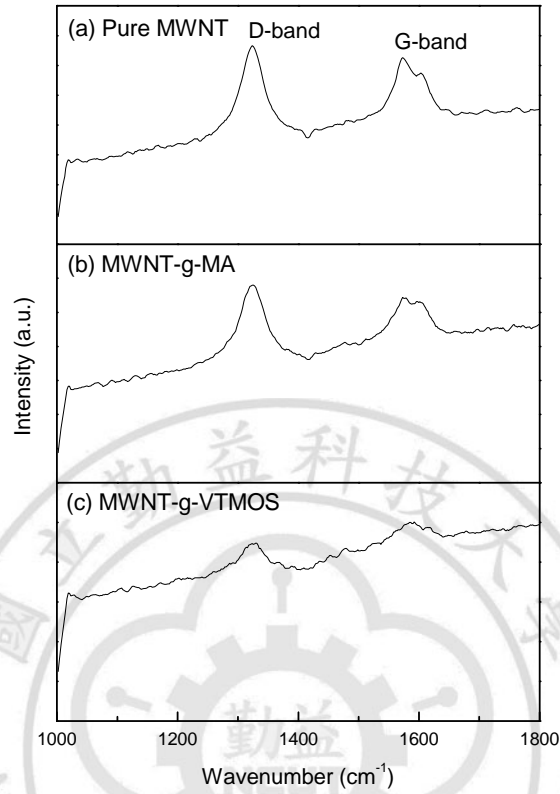


圖 4-5 改質多壁奈米碳管之 Raman 光譜圖

表 4-1 D-band 與 G-band 之 D/G 面積比

	Area of D-band (1350 cm^{-1})	Area of G-band (1580 cm^{-1})	Area ratio of D-band with G-band (D/G)
unmodified MWNT	6422	8858	0.72
MA Modified MWNT	12561	12634	0.99
VTMOs Modified MWNT	7710	8296	0.92

4.1.4 傅氏紅外光譜(FTIR)分析

利用 FTIR 可測定改質劑與碳管表面進行化學反應的情況。圖 4-6 是代表經過不同改質劑對碳管表面改質之 FT-IR 光譜圖。

圖 4-6(a)為未改質奈米碳管，而奈米碳管主要是以六元環為主結構，所以在 $1600\sim 1475\text{cm}^{-1}$ 左右，會有六元環的 C=C 雙鍵的吸收峰。圖(b) MA 來進行碳管表面改質，由圖中在 1589cm^{-1} 出現了 C=C 吸特性收峰，並且在 1739cm^{-1} 發現具有馬來酸酐 C=O 結構的特性吸收峰，證明碳表面上 MA 分子已有接枝在奈米碳管上。圖 4-6(c)為 VT MOS 改質在 949cm^{-1} 左右出現了 Si-O-CH₃，顯示在改質後的碳管具有 sol-gel 反應性之烷氧基。

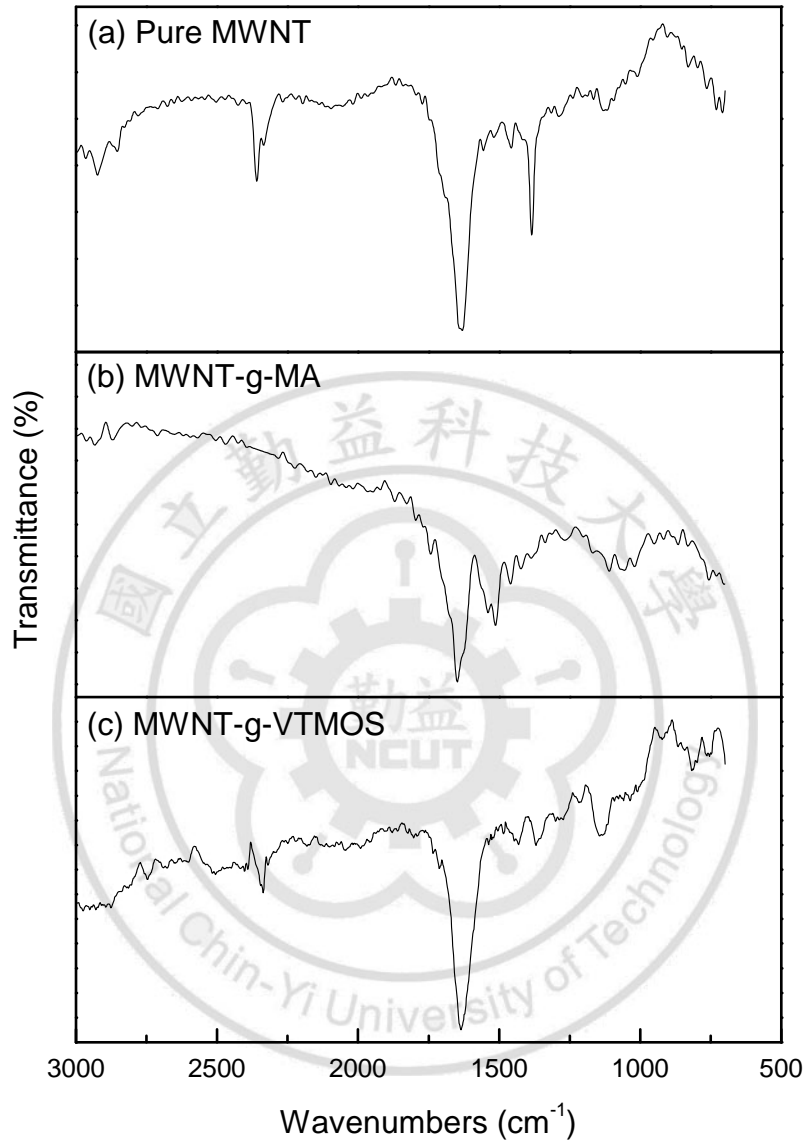


圖 4-6 經 MA 及 VTMOs 改質多壁奈米碳管之 FTIR 光譜圖

4.1.5 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)

XPS分析，當電子鎗發射出來的電子打到材料表面上，會撞擊元素的內層軌域電子（K 層）而使其逃離原子，此時即在K 層之電子軌域上產生一電洞，使得原子的電性變得不平衡，此時這個原子較外層(L 層)軌域上的電子會跳離原來能階而進入K層之軌域能階，並放出能量，再用檢測器測量即可得知該有何之鍵結[47]。

本研究利用 MA 和 VT MOS 改質奈米碳管表面上時，發生變化的主要有以下幾種元素之鍵結，分別為 C、O、Si，下段將會針對此三種元素所產生之鍵結變化進行探討。

圖 4-7 為未改質奈米碳管之全譜圖，再由全圖譜進行細掃之 C1s 譜，從圖 4-8 細掃之 C1s 譜，由文獻[48]中可得知改質前奈米碳管具有 C=C sp^2 (284.4 eV)、C-C sp^3 (285.3 eV) 和 C-O (286.2 eV) 此三種鍵結。圖 4-9 為經 MA 改質後之圖譜，經高斯波峰分離後，除了原有的三個鍵結外還增加了 C=O (287.1 eV)，根據此結果我們可推論 MA 有成功接枝至奈米碳管表面[49]。

奈米碳管表面經由 VT MOS 改質後，分別利用 Si2p 與 O1s 的高斯波峰分離圖，分離出碳管上 Si-O、Si-O-H、C-O-Si 之鍵結。圖 4-10 為 VT MOS 改質之全譜圖，再經由 Si2p(圖 4-11)與 O1s(圖 4-12)之細掃圖

譜，經由分離可鑑定出 Si-O (102.8 eV)、Si-O-H (532.7 eV)、C-O-Si (534.1 eV) 鍵結存在，經由這些鍵結可顯示出經 VT MOS 改質後有成功的接枝至奈米碳管表面上[50,51,52]。

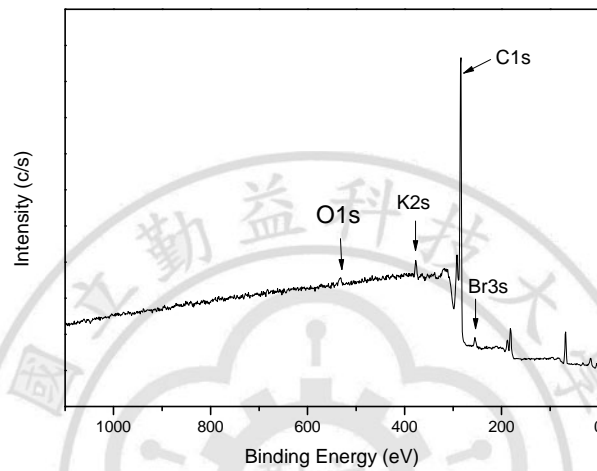


圖 4-7 未改質奈米碳管元素含量全圖譜

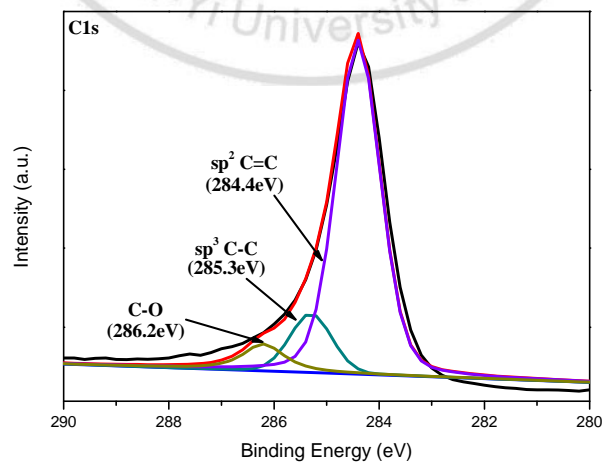


圖 4-8 未改質奈米碳管 C1s 高斯波峰分離圖譜

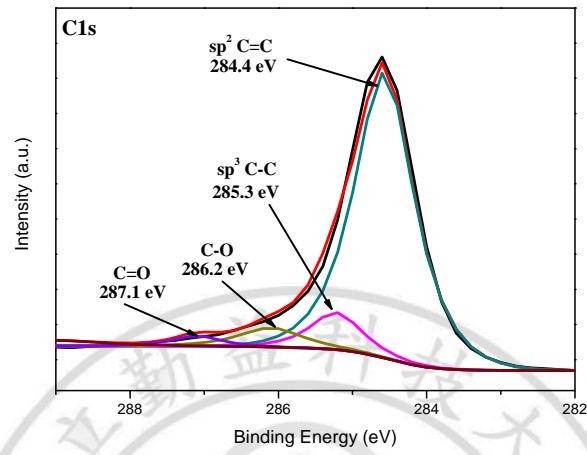


圖 4-9 MA 改質奈米碳管之 C1s 高斯波峰分離圖譜

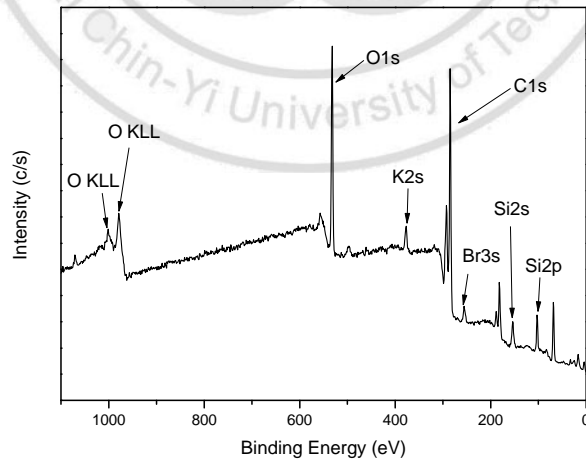


圖 4-10 VT MOS 改質奈米碳管元素含量全圖譜

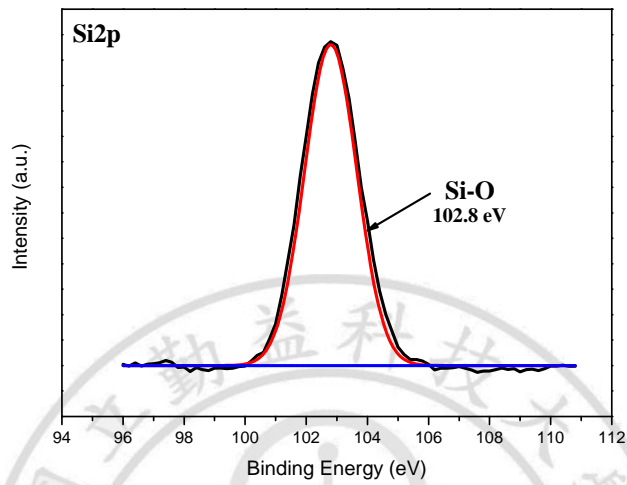


圖 4-11 VT MOS 改質奈米碳管之 Si2p 高斯波峰分離圖譜

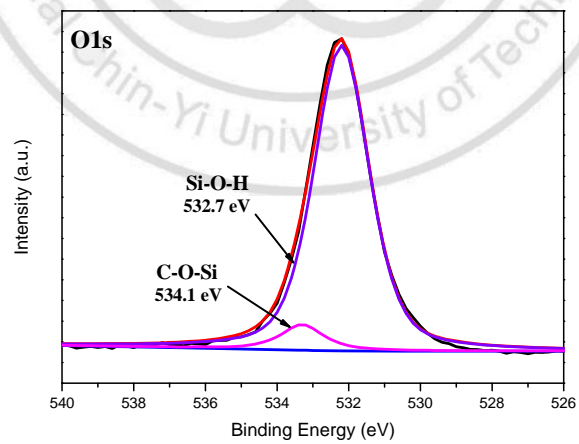


圖 4-12 VT MOS 改質奈米碳管之 O1s 高斯波峰分離圖譜

4.1.6 熱重損失分析(TGA)

利用 TGA 來測量改質劑在奈米碳管表面上的含量，於高溫下碳管表面上所包覆的高分子會優先熱裂解，在碳管表面上所包覆的高分子裂解完之後剩下最原始的奈米碳管。使用 TGA 分析在高溫燒結下因裂解溫度的不同而可得知改質劑在碳管表面重量含有多少。

圖 4-13 中未改質奈米碳管大約在 600°C 開始裂解(於 N₂ 環境下進行測試)，所以可利用 600°C 溫度當做主要參考溫度，來推測經過自由基方式進行 MA 與 VT MOS 改質後之多壁奈米碳管，在表面上所包覆的改質劑殘量。由實驗結果可推算出碳管經由 MA 改質後約有 21wt% 重的有機官能基、經 VT MOS 改質後約有 11wt% 的有機官能基。在 100°C 左右的裂解可能是溶劑未乾而有提前裂解的現象。

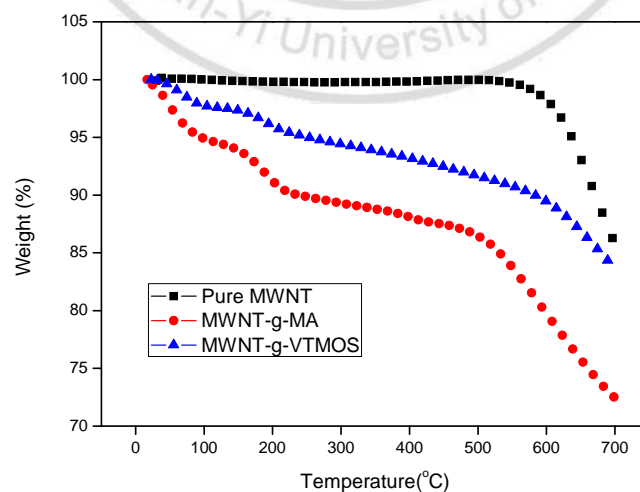


圖 4-13 未改質與改質後奈米碳管之熱重曲線圖

4.2 第二部份：於超臨界二氧化碳狀態下進行奈米碳管改質

從文獻中得知利用超臨界二氧化碳狀態下方式可進行碳管表面的改質，實驗流程方式如圖 3-2 流程圖。

本章節使用超臨界狀態下改質奈米碳管來比較與在溶劑下自由基改質之差異。利用超臨界二氧化碳狀態下不同壓力(1100~3000psi)及溫度(60~75°C)來對多壁(MWNT)、雙壁(DWNT)與單壁(SWNT)奈米碳管進行改質動作。從 TEM 觀察下經超臨界二氧化碳改質的奈米碳管會在單壁奈米碳管表面上都會呈現出一顆一顆的團聚現象。

4.2.1 高解析穿透式電子顯微鏡(HR-TEM)分析

圖 4-14 為未改質奈米碳管 TEM 圖，在碳管表面上碳管純度越高碳管表面不定型的碳含量就會越少。圖 4-15 為碳管經過 MA 改質後，圖 4-16 為碳管經 VTMOs 改質。分別要來比較單壁、雙壁及多壁奈米碳管經由超臨界二氧化碳狀態下的方式進行 MA 與 VTMOs 改質，在碳管表面會有何不同接枝現象？

圖 4-15 為位於超臨界二氧化碳狀態經改質(MA)後奈米碳管，圖 4-15(a)(b)在 MA 改質後 MA 改質劑包覆在碳管表面上，相對的在轉角處相對的接枝量也比較多，但在經 VTMOs 改質後的單壁奈米碳管

(SNWT)在碳管表面上形成一顆一顆的型態，由此可知利用超臨界二氧化碳狀態下經單壁奈米碳管(SWNT)經VTMOS改質下會使改質劑有團聚的現象，如圖4-15(c)與4-16(c)所示。

圖4-16為位於超臨界二氧化碳狀態下奈米碳管經VTMOS改質，(a)為多壁奈米碳管(MWNT)在VTMOS改質下並沒有圖4-9 MA改質奈米碳管下量的多，VTMOS包覆量厚度約為1~2nm之間，(b)雙壁奈米碳管(DWNT)表面上接枝的量較少，只在表面上雜亂的團聚在碳管表面上。(c)單壁奈米碳管(SWNT)經VTMOS改質後與圖4-15奈米碳管經MA改質後有相同現象，在碳管表面上都呈現出一顆一顆的型態。由圖可說明在超臨界二氧化碳浸泡下所得之改質厚度較純溶劑下較薄。

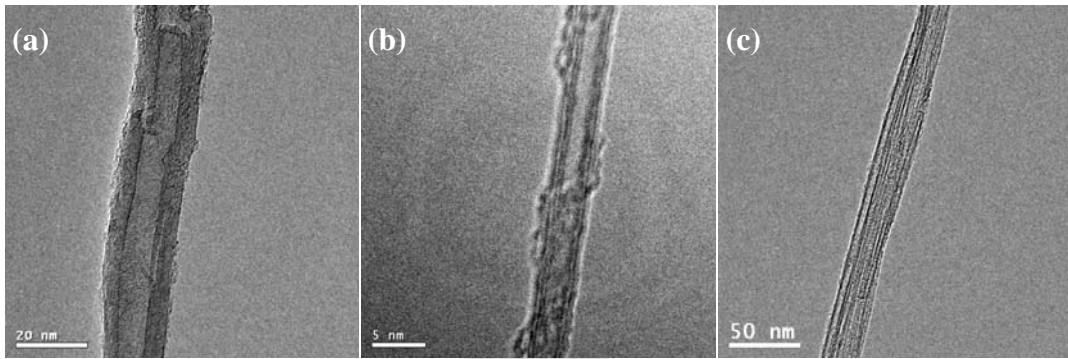


圖 4-14 於未改質(a)MWNT (b)DWNT (c)SWNT 之奈米碳管之 TEM 圖

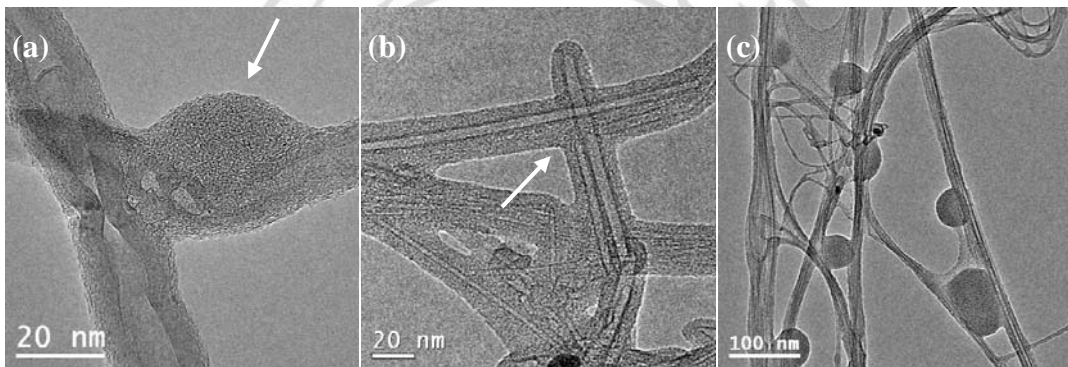


圖 4-15 於超臨界狀態下以 MA 改質之(a)MWNT (b)DWNT (c)SWNT 之 TEM 圖

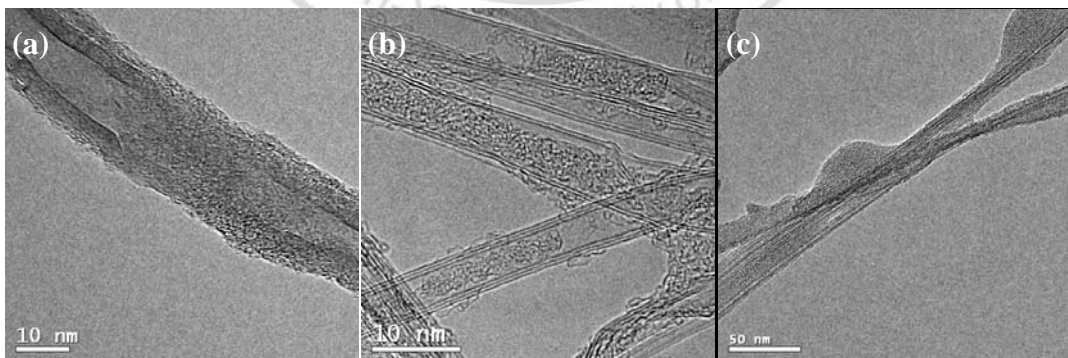


圖 4-16 於超臨界狀態下以 VTMOs 改質之(a)MWNT (b)DWNT (c)SWNT 之 TEM 圖

4.2.2 場發射電子顯微鏡(FE-SEM)分析

經過超臨界狀態下改質後的奈米碳管在 FE-SEM 下，在表面上無法輕易觀察出改質劑的存在。經由圖 4-18 中可看出在 DWNT 經過 MA 與 VTMO 改質後都呈現團聚的現象，沒有像 MWNT 與 SWNT 較為分散。DWNT 的團聚現象較為嚴重，可能原因是改質劑包覆在碳管表面上會互相黏著，導致碳管與碳管之間會相互影響呈現出團聚現象。

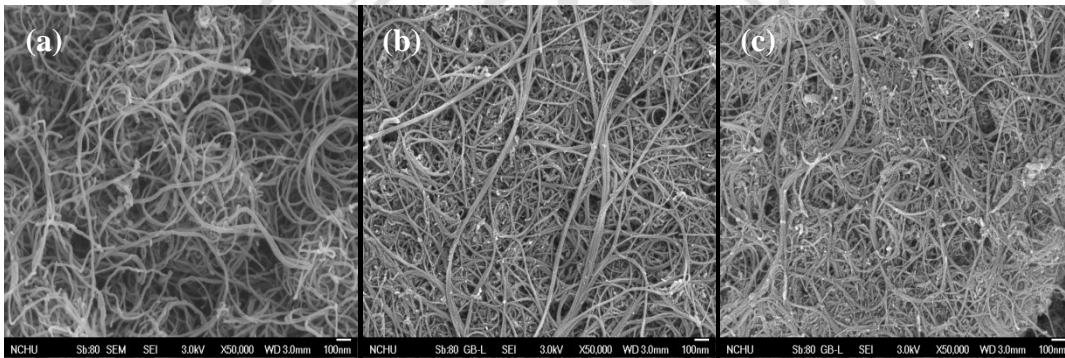


圖 4-17 (a)MWNT (b)DWNT (c)SWNT 之未改質 FE-SEM 圖

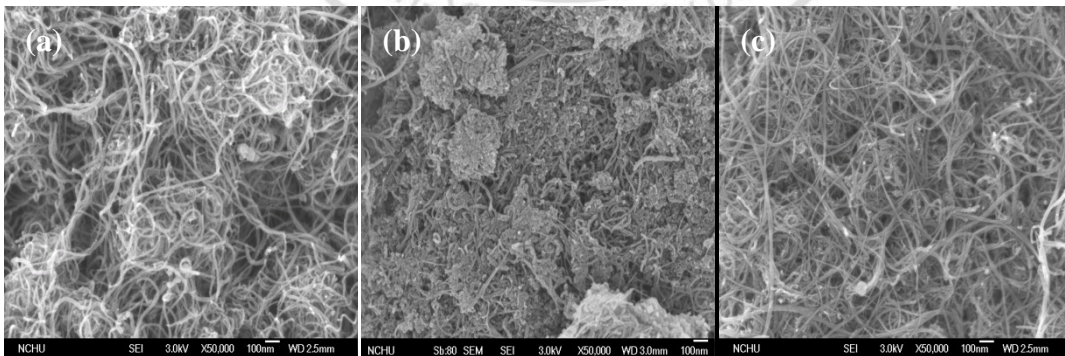


圖 4-18 於超臨界狀態下以 MA 改質之
(a)MWNT (b)DWNT (c)SWNT 之 FE-SEM 圖

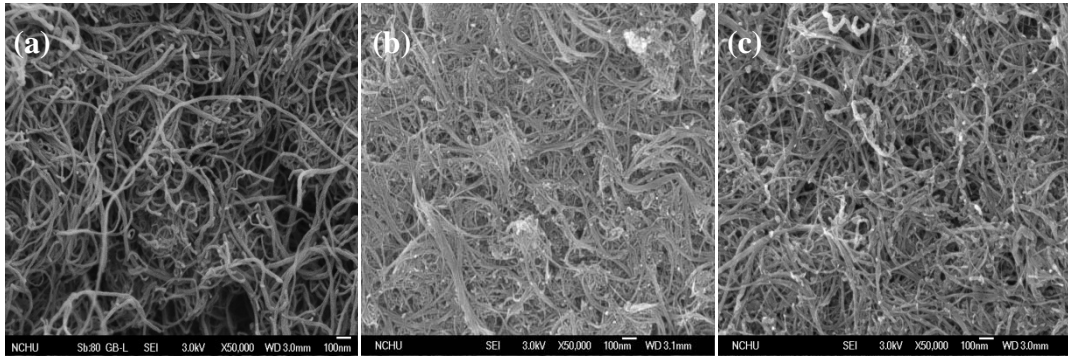


圖 4-19 於超臨界狀態下以 VTMOF 改質之
(a)MWNT (b)DWNT (c)SWNT 之 FE-SEM 圖

4.2.3 拉曼光譜(Raman)

圖 4-20 為多壁奈米碳管在超臨界二氧化碳狀態下經由壓力 1100psi、溫度 75°C 條件改質下之拉曼光譜圖，在未改質奈米碳管之 D-band 與 G-band 面積比為 0.72，經 MA 改質的 D/G 比值為 1.22，經 VTMOF 改質比值為 1.01，由面積比的變化可判定出碳管表面有被破壞的現象。

圖 4-21 與 4-22 為雙壁及單壁奈米碳管，因為在雙壁奈米碳管與單壁奈米碳管不能用 D/G 面積比來判定，但可利用 G-band 的位移來判定雙壁奈米碳管在改質後有無位移現象。在未判斷的 DWNT 上 G-band 為 1584cm^{-1} ，經由 MA 改質後為位移至 1580cm^{-1} ，而經由 VTMOF 改質後為 1569cm^{-1} 。圖 4-22 為單壁奈米碳管，在未改質單壁奈米碳管吸收位置為 1580cm^{-1} ，經 MA 改質後吸收位置為 1573cm^{-1} ，經 VTMOF 改質為 1569cm^{-1} ，改質後奈米碳管均的 G-band 都有位移現象，可說明

了改質劑有接枝到碳管表面上。

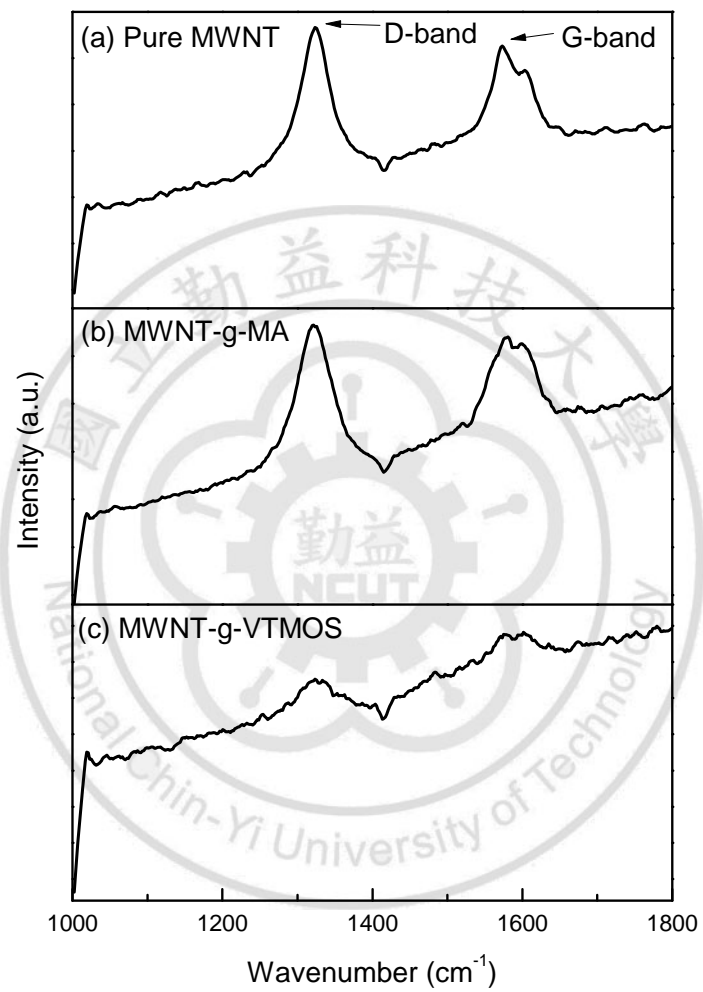


圖 4-20 於超臨界二氧化碳狀態下改質 MWNT 之拉曼光譜圖

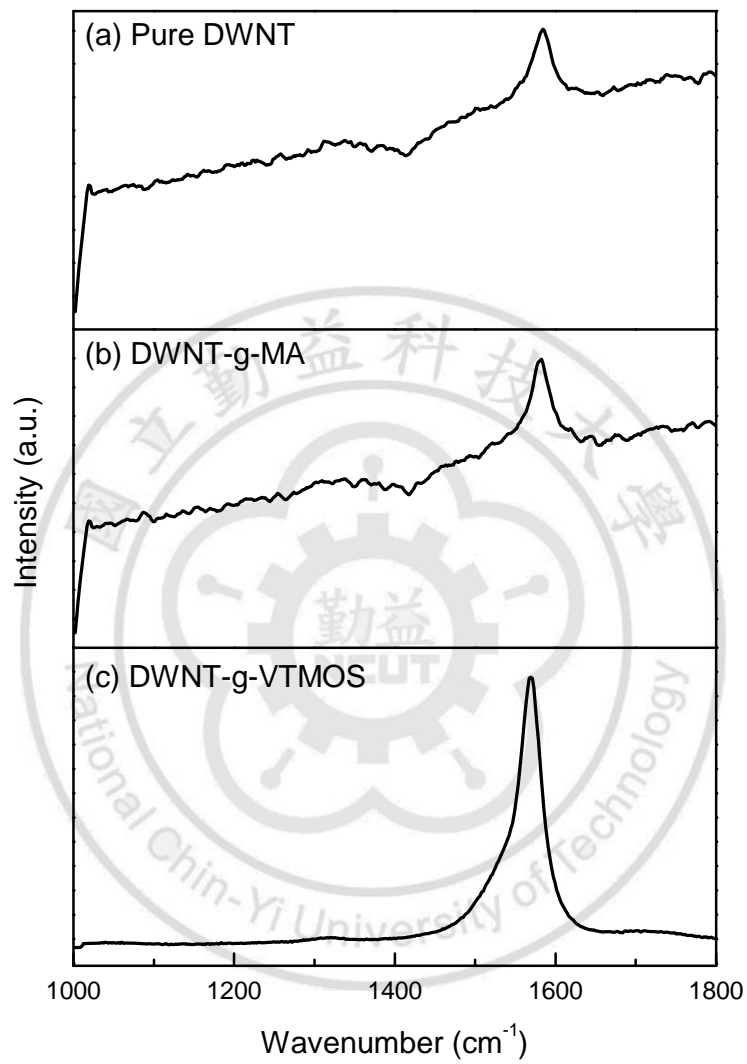


圖 4-21 於超臨界二氧化碳狀態下改質 DWNT 之拉曼光譜圖

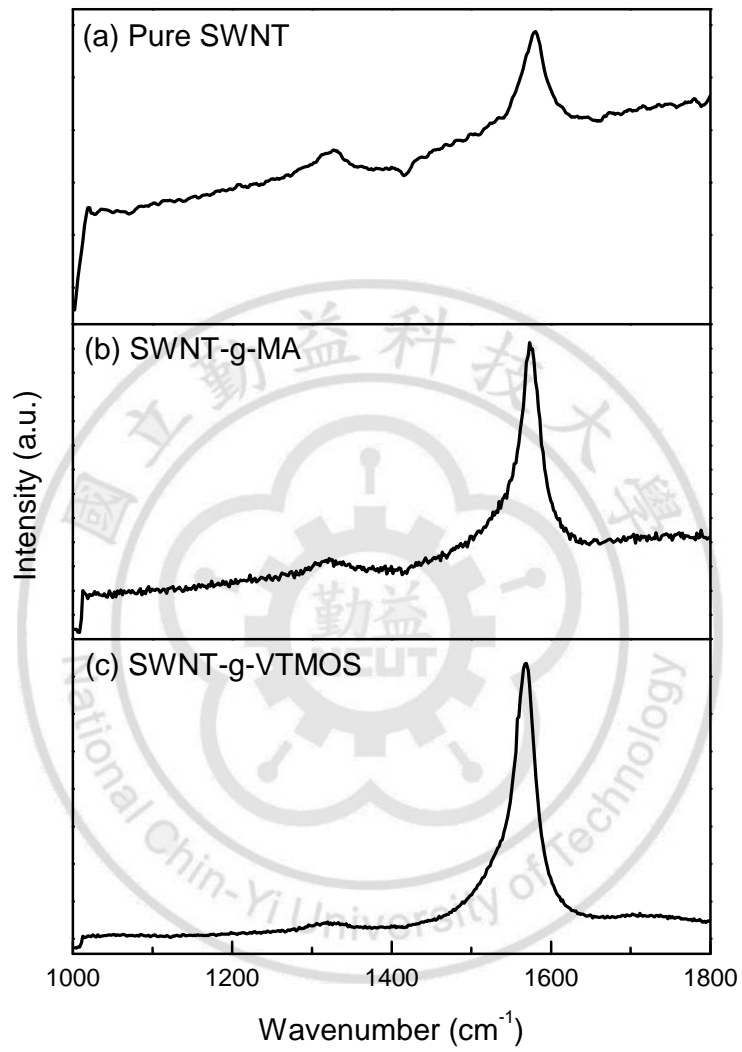


圖 4-22 於超臨界二氧化碳狀態下改質 SWNT 之拉曼光譜圖

4.2.4 傅氏紅外光譜(FTIR)分析

圖 4-23、4-24、4-25 分別為多壁奈米碳管、雙壁奈米碳管及單壁奈米碳管經由 FTIR 傅氏紅外光譜分析。由 FTIR 分析中可得知在 MA 改質奈米碳管在 $1720\sim 1800\text{cm}^{-1}$ 有 C=O 吸收峰，經由 VT MOS 改質後奈米碳管則在 $950\sim 1078\text{cm}^{-1}$ 有 Si-O-CH₃ 吸收峰。利用超臨界二氧化碳狀態下改質奈米碳管，因接枝量很少經由 FTIR 光譜分析後所呈現出的吸收的能量很小，所以從圖譜中分析訊號吸收相對的較小。

圖 4-23 為多壁奈米碳管(MWNT)經超臨界二氧化碳狀態下改質，圖(b)MA 改質在 1363cm^{-1} 的-COO 的特性吸收峰， 1740cm^{-1} 與 1782cm^{-1} 的 C=O 的特性吸收峰，可以說明 MA 有包覆在碳管表面上。在(c)VT MOS 改質為 950cm^{-1} 的 Si-O-CH₃ 吸收峰， 1410cm^{-1} 的 S-CH₂ 吸收峰， 1585cm^{-1} 的 R-CH₂-R' 特性吸收峰由這幾個吸收峰可看出 VT MOS 經超臨界二氧化碳狀態下有接枝至碳管表面上。

圖 4-24 為雙壁奈米碳管經由 MA 改質奈米碳管在 1230cm^{-1} 與 1365cm^{-1} 有 C-O 吸收峰，在 1543cm^{-1} 有馬來酸酐上的 C=C 結構吸收峰在 1800cm^{-1} 有 C=O 吸收峰。(C)為 VT MOS 改質在 1570cm^{-1} 為 R-CH₂-R' 與 1095cm^{-1} 為 Si-O-CH₃ 由這兩個可知 VT MOS 有包覆在碳管上。

圖 4-25 為單壁奈米碳管經由 MA 改質在 IR 圖譜上中可得知在

1220 cm^{-1} 為 MA 上的 C-O 的吸收峰，在 1720 cm^{-1} 為 C=O 的吸收峰在 1560 cm^{-1} 為 C=C 的吸收峰。(b) 為 VT MOS 改質在 1076 cm^{-1} 為 VT MOS 上的 Si-O-CH₃ 吸收峰，1585 cm^{-1} 為 R-CH₂-R' 吸收峰。由這些吸收峰可看出改質劑確實都有包覆在單壁奈米碳管表面上。



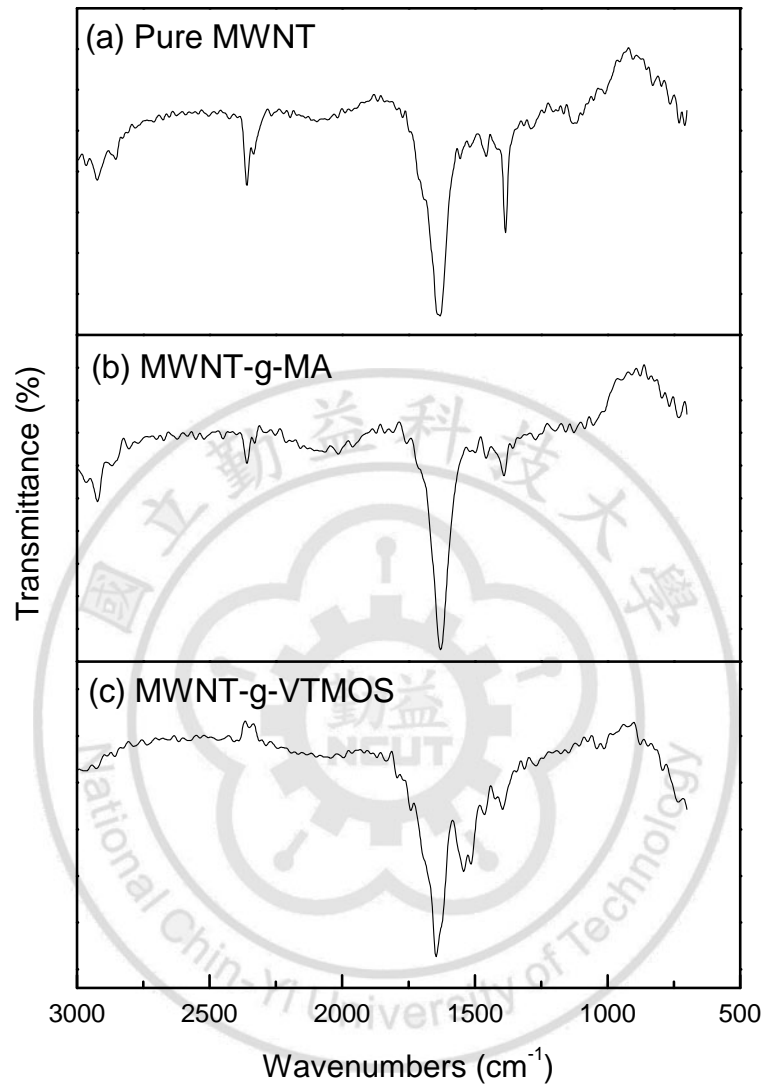


圖 4-23 在(a)未改質 MWNT 及在超臨界 CO_2 下 (b)以 MA 改質及 (c) 以 VTMOS 改質之 MWNT 的 FT-IR 光譜圖

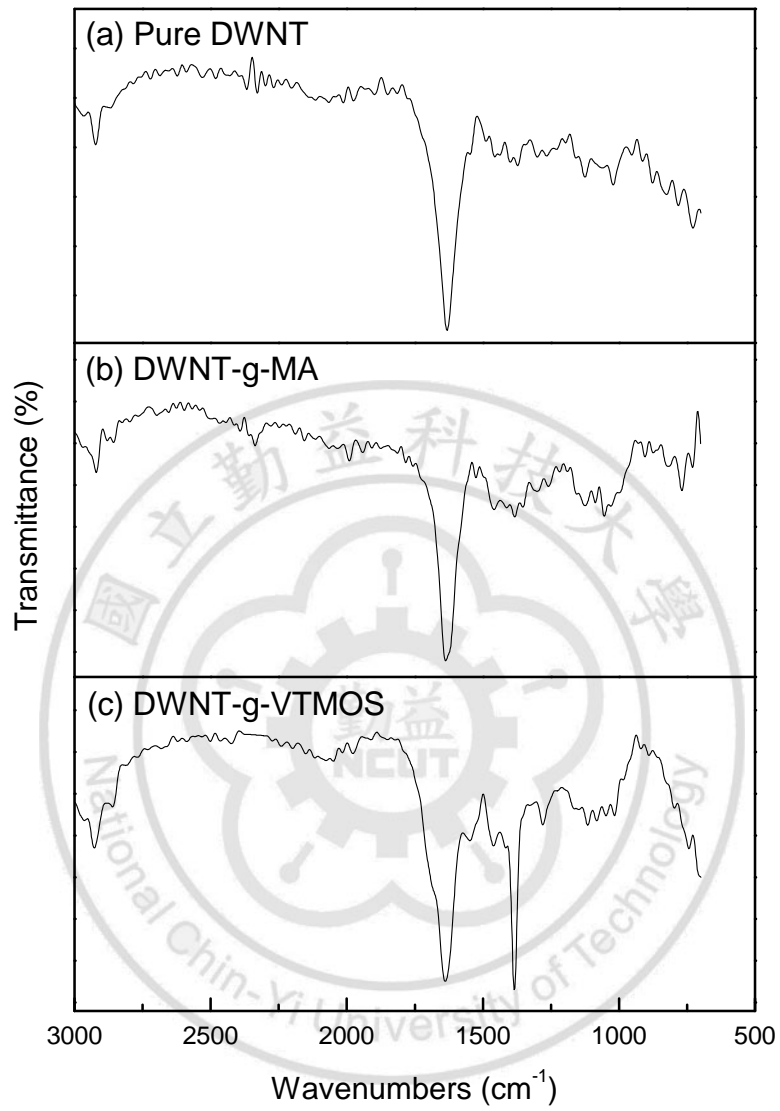


圖 4-24 在(a)未改質 DWNT 及在超臨界 CO₂ 下 (b)以 MA 改質及 (c) 以 VTMOs 改質之 DWNT 的 FT-IR 光譜圖

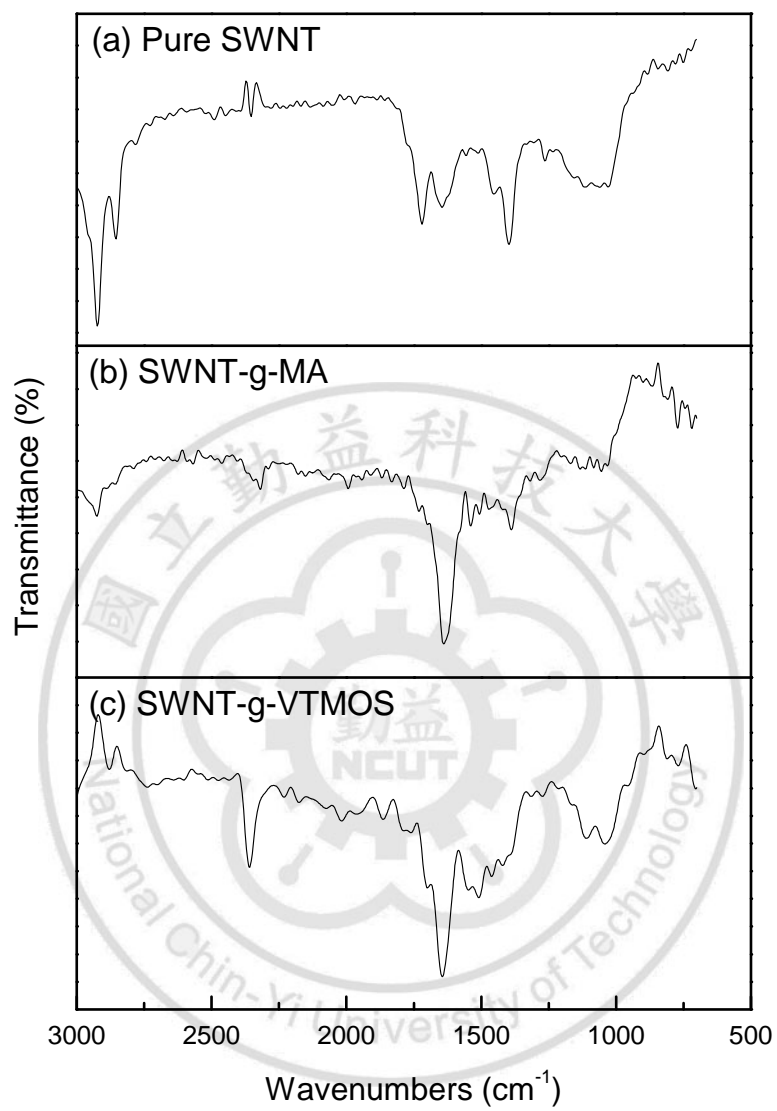


圖 4-25 在(a)未改質 SWNT 及在超臨界 CO₂ 下 (b)以 MA 改質及 (c) 以 VTMOs 改質之 SWNT 的 FT-IR 光譜圖

4.2.5 熱重損失分析(TGA)

圖 4-26 為未改質多壁奈米碳管(MWNT)，奈米碳管在 600°C 開始裂解，所以我們利用碳管裂解的這個溫度當基準，經過改質後奈米碳管經裂解後再與未改質碳管扣重量而可得知經過改質後奈米碳管在表面改質劑的重量含有多少。經超臨界二氧化碳狀態下以壓力 1100psi 與溫度 75°C 下進行改質的 MA，改質劑在碳管表面所含重量為 7%，VTMOS 的所含重量為 8%，這表示超臨界改質後，所包覆量的相當少與一般溶劑改質多壁奈米碳管差異很多。

圖 4-27 為未改質的雙壁奈米碳管(DWNT)，實驗條件為壓力 3000psi，溫度 68°C 來進行碳管改質動作，而純單壁奈米碳管的裂解溫度大約在 500°C，所以用 500°C 去推算，以 MA 改質在碳管表面含量為 8%，VTMOS 改質所含重量為 16%，看得知 VTMOS 的包覆量就為居多。圖 4-28 為單壁奈米碳管(SWNT)碳管在超臨界二氧化碳狀態下改質，使用條件與多壁奈米碳管(MWNT)條件相同。純單壁奈米碳管以 500°C 下去作推算，MA 改質重量為 11%，VTMOS 改質重量為 24%，在超臨界二氧化碳下以 SWNT 經 VTMOS 的改質量最多。由 TGA 可得知利用超臨界二氧化碳狀態下可進行碳管表面改質，確實可以利用不同二氧化碳的壓力及反應槽溫度進行改質。

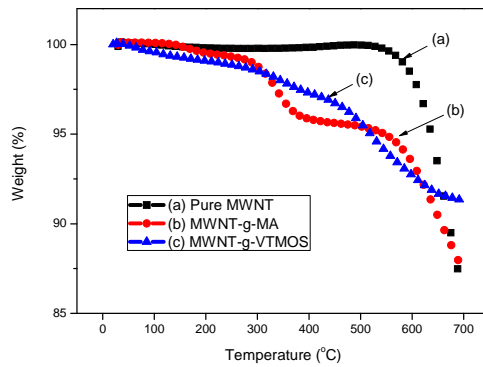


圖 4-26 於超臨界二氧化碳狀態下改質 MWNT 之熱譜圖

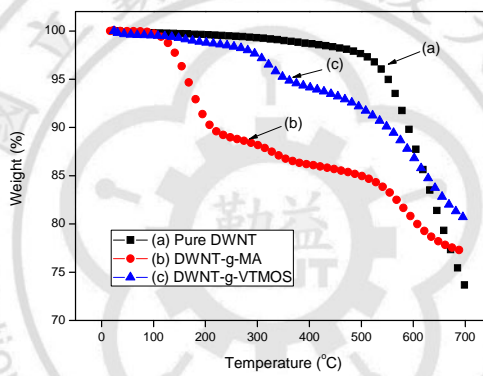


圖 4-27 於超臨界二氧化碳狀態下改質 DWNT 之熱譜圖

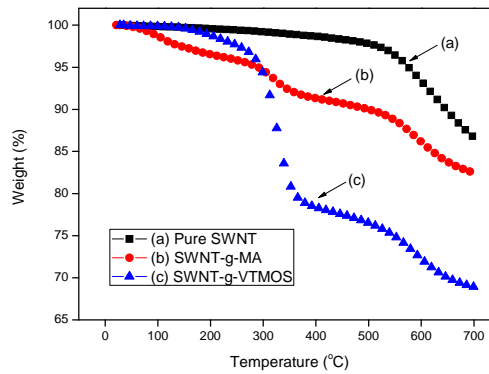


圖 4-28 於超臨界二氧化碳狀態下改質 SWNT 之熱譜圖

4.3 第三部份：以 MA 改質之奈米碳管與(PC/ABS)之混摻

本章節利用大型回流改質裝置將奈米碳管的改質量放大，以 MA(Maleic anhydride)改質之奈米碳管在丙酮溶劑下(MWNT-g-MA-A-L)以及碳黑(Carbon black)，分別利用萬馬力在高溫下以 3wt% 比例與 PC/ABS 混練製備成奈米複合材料，再進行一系列的測試，實驗流程方式如圖 3-5 流程圖。

分別利用 DMA 來測試每一種材料混摻時是否能提高基材的 Tg 溫度，而從 DMA 測試中得知 Tg 溫度平均在 121~123°C。從機械性質得知奈米碳管經 MA 改質後能幫助 PC/ABS 的拉伸強度，從原本的 Pure PC/ABS 的 605.9 Kgf/cm² 到添加 3wt% 的未改質奈米多壁碳管為 635.2 Kgf/cm²，而加入經過改質(MWNT-g-MA-A-L)後則提昇至 646.0 Kgf/cm²。之後分別再利用 TEM 與 FE-SEM 觀察複材中碳管分散情形。

4.3.1 動態機械分析儀(DMA)

將不同材料的混摻對於 PC/ABS 複材 Tg 溫度的影響以及利用面積積分來看不同的添加物在基材中的剛硬性。

圖 4-29 中，將 Tan Delta 面積積分之後得知，加入碳黑(26.9)或未改質奈米碳管(25.7)或 MA 改質奈米碳管(25.5)，都使純 PC/ABS(28.1)積

分面積降低，得知加入碳材使複材之剛性增強，以奈米碳管的剛性增加之效果較好。

奈米碳管加入基材中能比碳材加入要來的好，碳管本身為奈米尺度，又將奈米碳管表面改質成與基材有良好的相容性混摻時，更能而達到增強複材的剛性。

經 DMA 分析奈米複合材料之 Tan Delta 曲線圖，圖中 Tan Delta 波峰最高處定義為材料的玻璃轉移溫度(Tg)。加未改質與改質後奈米碳管 (MWNT-g-MA-A-L)及碳黑進入 PC/ABS 中，並不會提升 PC/ABS 的 Tg 溫度，不同材料添加平均溫度都在 121~123°C 之間，並沒有任何明顯提升的變化，其原因可能是奈米碳管與碳黑添加到 PC/ABS 基材中，導熱性質較差而無法提升 Tg 溫度。

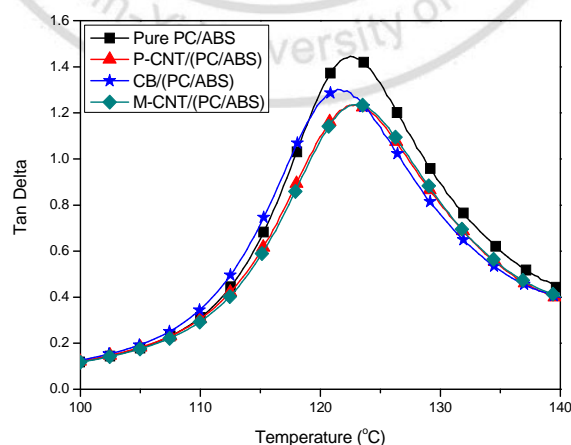


圖4-29 Pure PC/ABS及其複材之Tan Delta 曲線圖

※:同以 3wt%混練(其中符號 P-CNT 代表 Pure MWNT, 符號 CB 代表 Carbon Black, 符號 M-CNT 代表 MWNT-g-MA-A-L)

4.3.2 衝擊試驗

為了探討出在添加相同比例 3wt% 之碳管、改質後碳管 (MWNT-g-MA- A-L) 與碳黑做混練之衝擊性質，不同碳材在複材中對其脆性有不同影響。準備 ASTM 標準試片，樣品長 80mm、寬 12.7mm、厚 3mm 試片，測試至少 5 片，利用 D256 Izod 擺錘方法測試衝擊試片，試片經過衝擊後斷裂時損耗的能量即為衝擊能量。從圖 4-30 中可以看出在純 PC/ABS 中其強度最高 112.2(J/m)，依次為未改質碳管 77.5(J/m)、MA 改質碳管 77.4(J/m)、碳黑 63.6(J/m)。由這些數據可得知，添加改質前後奈米碳管或是碳黑在複材並沒有提昇複材之衝擊強度，反之有下降趨勢。加入添加物會使複材變韌，而改質的目的是要將改質後奈米碳管與原本純 PC/ABS 差距變小。

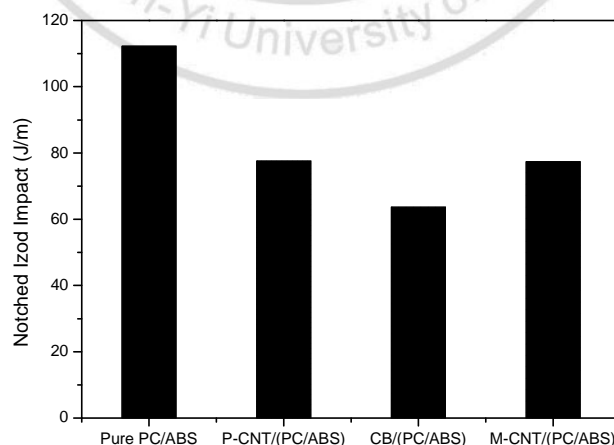


圖4-30 PC/ABS及其複合材料之衝擊試驗圖

4.3.3 拉伸試驗

由圖 4-31 得知純 PC/ABS 的拉伸強度為最弱 605.9Kgf/cm^2 ，而添加 3wt% 碳黑時強度最大為 657.8Kgf/cm^2 ，加入未改質奈米碳管為 635.2Kgf/cm^2 ，經加入 MA 改質後奈米碳管(MWNT-g-MA-A-L) 為 646.0Kgf/cm^2 。可知奈米碳管經過 MA 改質後可以補強基材，少許改質劑可幫助基材與碳管相容性而提升基材之拉伸特性，碳黑的添加在基材中補強是為最大的，可知碳黑能在基材中分散較為均勻，可比經過加入 MA 改質後奈米碳管還要來的更好。

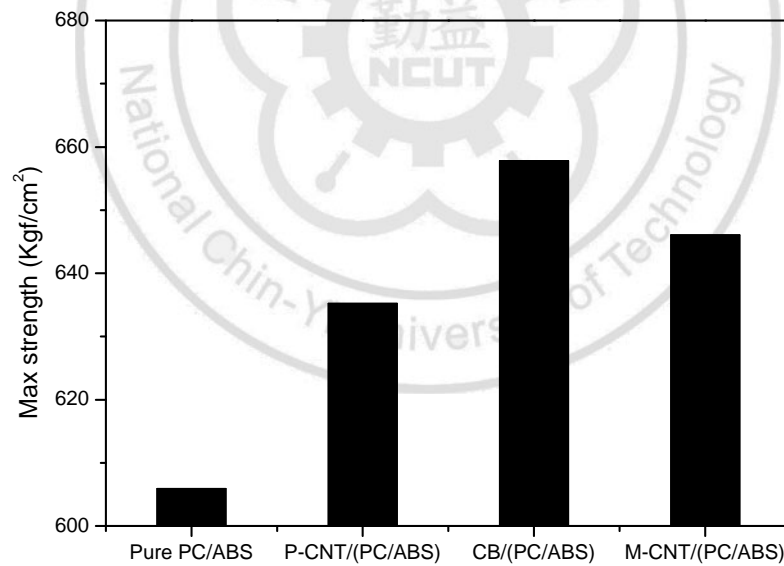


圖4-31 PC/ABS及其複合材料之拉伸強度試驗圖

4.3.4 抗曲折試驗

彎曲試驗中可看出改質前後奈米碳管與碳黑添加時在基材中能否提昇基材之機械性質，可由圖 4-32 中彎曲強度 PC/ABS 為 770.8 (Kgf/cm²)、未改質奈米碳管為 725.4 (Kgf/cm²)、加入 MA 改質奈米碳管後為 794.4 (Kgf/cm²)、碳黑為 880.9 (Kgf/cm²)。由數據中可看出經改質後(MWNT-g-MA-A-L)可提 PC/ABS 之強度，由圖可知，將無機材料表面改質上一層有機物再與 PC/ABS 混練，可幫助無機材料在基材中的分散而提昇基材彎曲強度之效果。PC/ABS 與碳黑混練時在抗曲折試驗中所得到的數據比 MA 改質要來的高，其原因是碳黑在基材中能較均勻分散而當試片受力時使力量分散到碳黑上，而非基材上，所以有助提升彎曲強度。

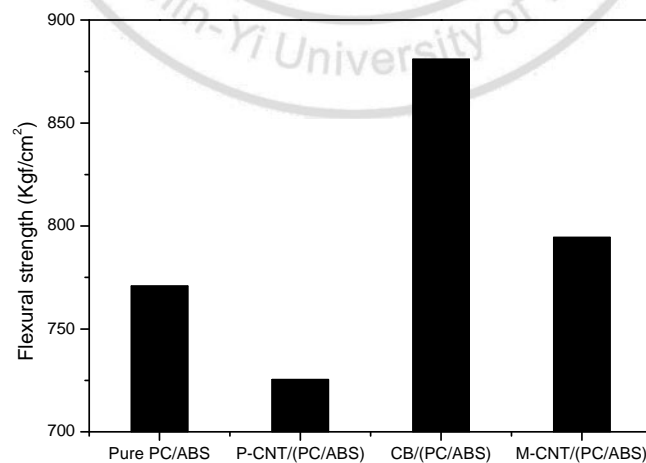


圖4-32 PC/ABS及其複合材料之抗曲折強度試驗圖

4.3.5 熱變形溫度(HDT)

利用抗曲折試片來進行熱變形溫度(HDT)測試，試片長 80mm、寬 25mm、厚 3mm，將溫度升溫加熱時試片變形量達到 0.25mm 時就是試片所能承受的溫度，而由熱變形溫度(HDT)中來測量添加不同的材料在基材中，是否能強化基材的耐熱性質?一般而言添加硬質或是纖維狀的材料會增加材料的耐熱性。圖 4-33 中純 PC/ABS 熱變形溫度為 80°C、加入未改質奈米碳管為 83°C 與加入 MA 改質奈米碳管後為 82°C，此三者熱變形溫度，三者差異不大。但以基材加入碳黑(85°C)後在 HDT 上提昇最多。可知加入奈米碳管對於基材的熱變形溫度幫助不大提昇，但以碳黑的表現最優。

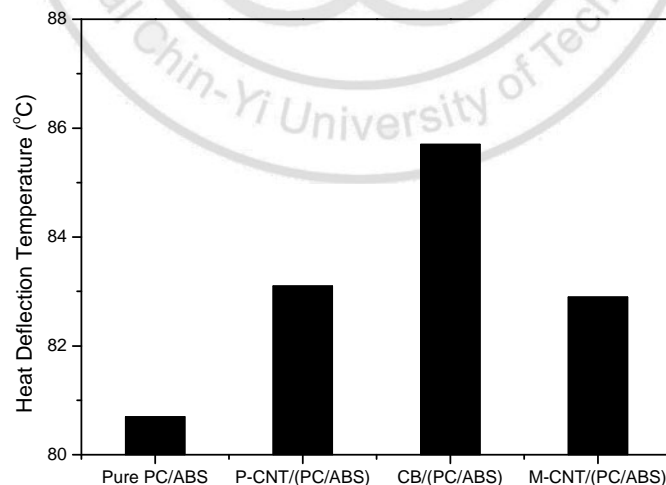


圖4-33 PC/ABS及其複合材料之熱變形溫度(HDT)試驗圖

4.3.6 微觀性質分析

分別使用 HR-TEM 與 FE-SEM 來觀察材料混摻在基材中分散之情況。利用 TEM 超薄切片可看出奈米碳管經改質後能否較均勻分散在基材裡，FE-SEM 觀察外添加物與基材間經過拉伸試驗後，由破斷面觀查出添加物與基材相容之情形。

圖 4-34 為奈米複材 TEM 圖，由圖 4-34(a)未改質奈米碳管在基材中混摻時呈現團聚現象，由箭頭表示地方。圖 4-34(b)碳管經過 MA 改質後能較好分散在基材中，利用自由基反應方法可以將 MA 接支到碳管表面上，能使碳管較均勻的分散在基材中。經 TEM 超薄切片的觀察，碳管如較均勻在基材中在機械性質上會有較好提昇的效果，相對可驗證奈米碳管經由自由基方式的改質能將碳管表面改質後與基材會有更好的相容性。

圖 4-35(a)與(b)分別為添加含量 3wt% 改質過的多壁奈米碳管 (MWNT-g-MA-A-L)與碳黑(Carbon Black)混成複合材料之拉伸破斷面。從圖 4-35(a)中可看出經 MA 改質後奈米碳管在基材中分散性較好，沒有團聚現象，再經由 TEM 切片與 FE-SEM 互相觀察後，發現經過改質後奈米碳管在基材中會有較好的分散性，而未改質奈米碳管則會

有團聚現象。

圖 4-35(b)為碳黑混成複材，圖中一顆一顆則是碳黑，很均勻的分散在基材中。由 FE-SEM 兩張圖中可知碳管混摻基材中較難分散而顆粒狀類較好分散，相對著分散的越好就能提高基材的特性，由 FE-SEM 觀察碳黑的分散，經由機械強度上的分析會比碳管混摻要來的更好。



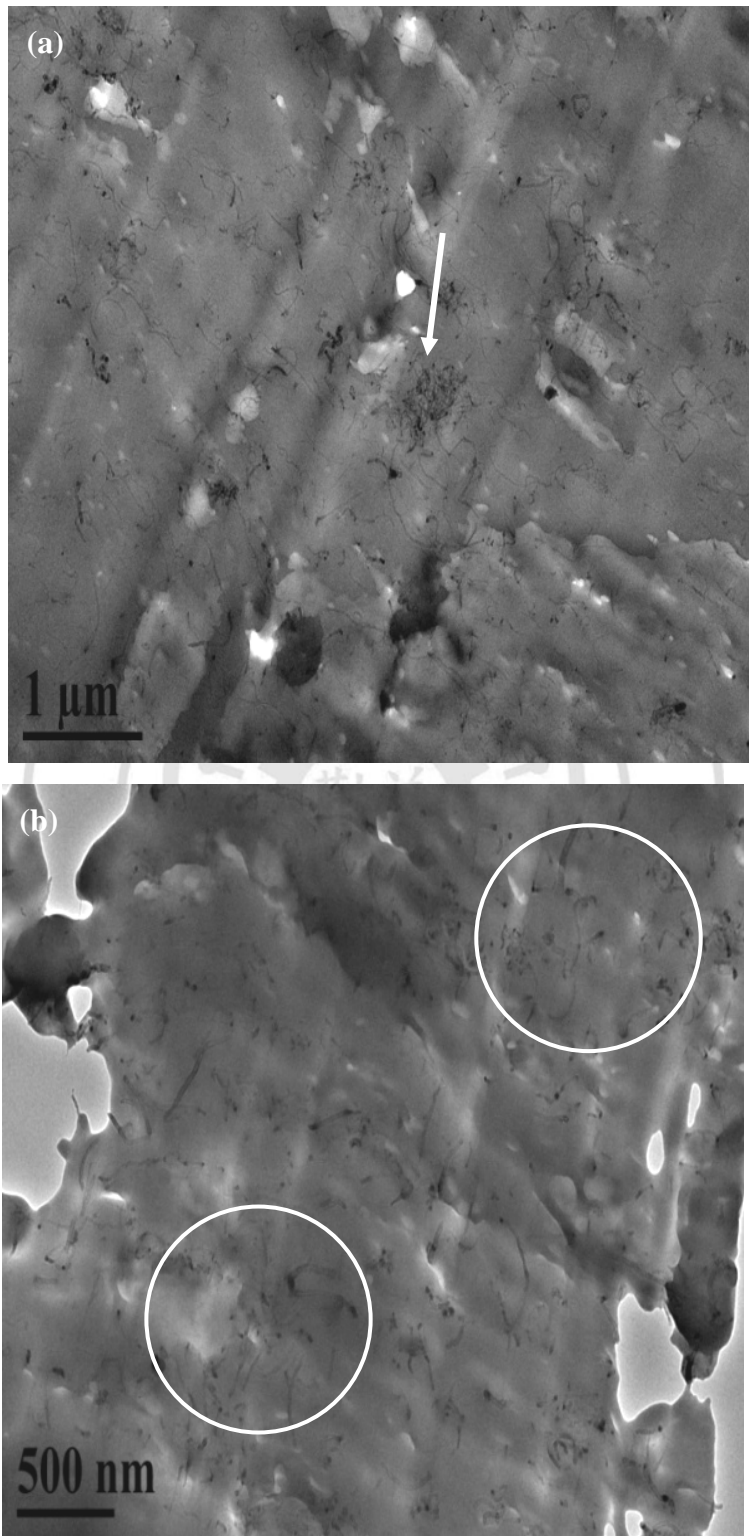


圖 4-34 PC/ABS 奈米複材超薄切片
(a)Pure MWNT (b)經加入 MA 之改質奈米碳管之 TEM 圖

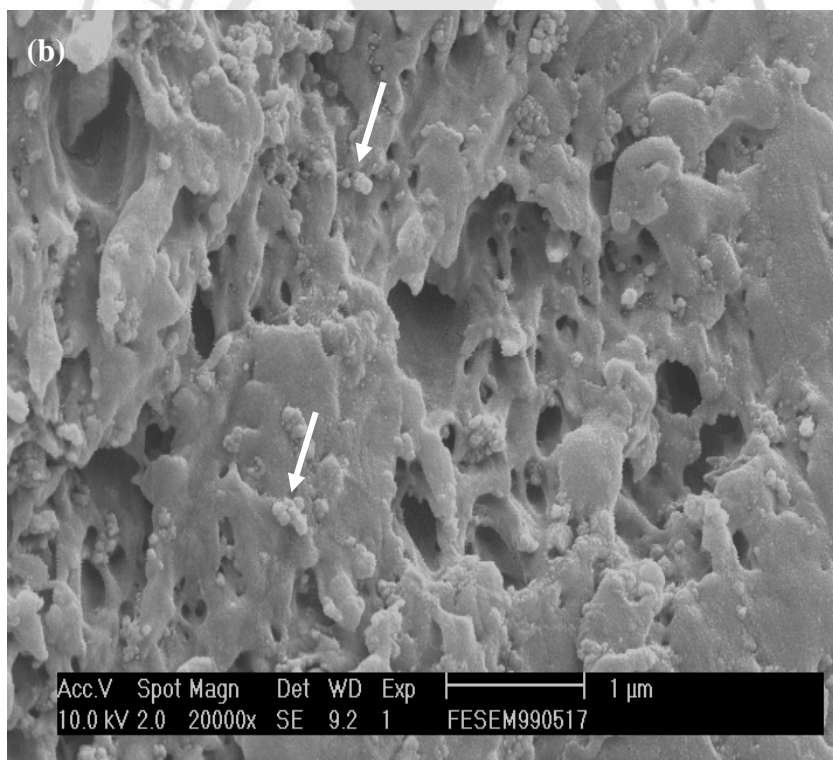
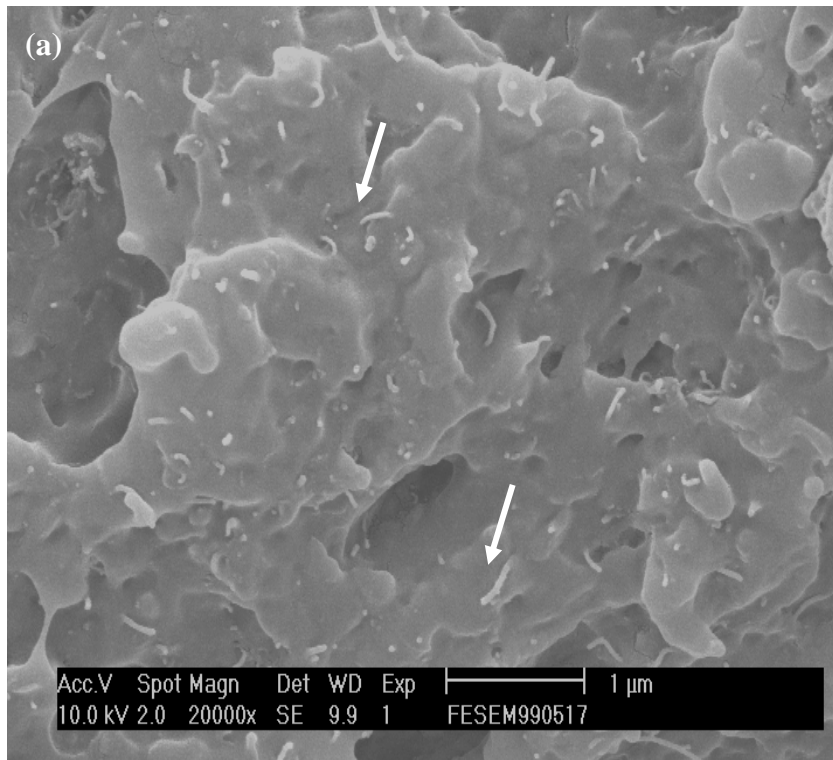


圖 4-35 PC/ABS 奈米複材破斷面

(a)加入 MWNT-g-MA-A-L (b)加入 Carbon Black 混摻之 FE-SEM 圖

4.4 第四部份：以 VT MOS 改質之奈米碳管與(PC/ABS)之混摻

參閱圖 3-5 方式之奈米碳管改質，本章節先將奈米碳管改質後 (MWTN-g-VT MOS-D-L)再利 用高 溫 萬 馬 力 以 10wt% 與 SMA 混 練 造 粒 ， 之 後 在 再 將 此 10wt% 粒 子 與 PC/ABS 混 練 成 含 有 1、2、2.5、3wt% 之 奈 米 複 合 材 料 。

第四部份與第三部份不同地方是在，第三部份是將改質後奈米碳管直接與 PC/ABS 做混練，第四部份則是先與 SMA 混練造粒之後再混練成含不同比例之複材。其原因在高溫混練時碳管表面改質劑會因該溫而提裂解掉，而先與 SMA 混練可以將改質劑延遲在高溫的裂解。之後再進行一系列的機械性質、熱性質、微觀性質分析。

4.4.1 動態機械分析儀分析(DMA)

圖 4-36 為 MWNT/(PC/ABS)與 MWNT-g-VT MOS /(PC/ABS)奈米複合材料之動態機械分析圖譜。由圖中匯整出表 4-2。由表中可看出隨著未改質奈米碳管含量的增加其玻璃轉移溫度(Tg)也隨著增加，經由 VT MOS 改質後的奈米碳管則先由純 PC/ABS 的 119°C 到添加 1wt% 的 116°C，再下降至含 3wt% 的 110°C；相對著由純 PC/ABS 的 119°C 添加到 1wt% 的 118°C 的上升到含 3wt% 的 121°C。在 DMA 分析中，未改質

奈米碳管可幫助基材 Tg 的提升，反之，經 VTOMS 改質奈米碳管則下降。從添加奈米碳管的含量來看，在基材的混摻對於玻璃轉移溫度變化並不大，都相差 2~3°C。

圖中從 Tan Delta 波峰面積的積分中，未改質奈米碳管含量的增加能幫助基材提升剛性(數值越小代表越剛硬)。基材中添加纖維確實能提升基材之儲存模數，由圖可得知，未改質奈米碳管添加至 PC/ABS 裡從原本 0wt% 的 30.2 提升到碳管含量 3wt% 的 25.2，而對於在 VTOMS 改質的奈米碳管系統來說，其面積變化不大。另外從儲存模數(Storage modulus)來分析，純 PC/ABS 的儲存模數為 1926.6MPa，添加 2wt% 未改質奈米碳管之複材之儲存模數為 2044.6MPa，而在添加 2wt% 經 VTOMS 改質後奈米碳管之複材之儲存模數為 2141.5MPa，由這些結果可看出添加奈米碳管在基材中能提昇複材之儲存模數，改質之奈米碳管可使基材之儲存模數提升更多，在加上奈米碳管本身有優越的機械性質，而與 PC/ABS 混練後而提升基材的機械性質。

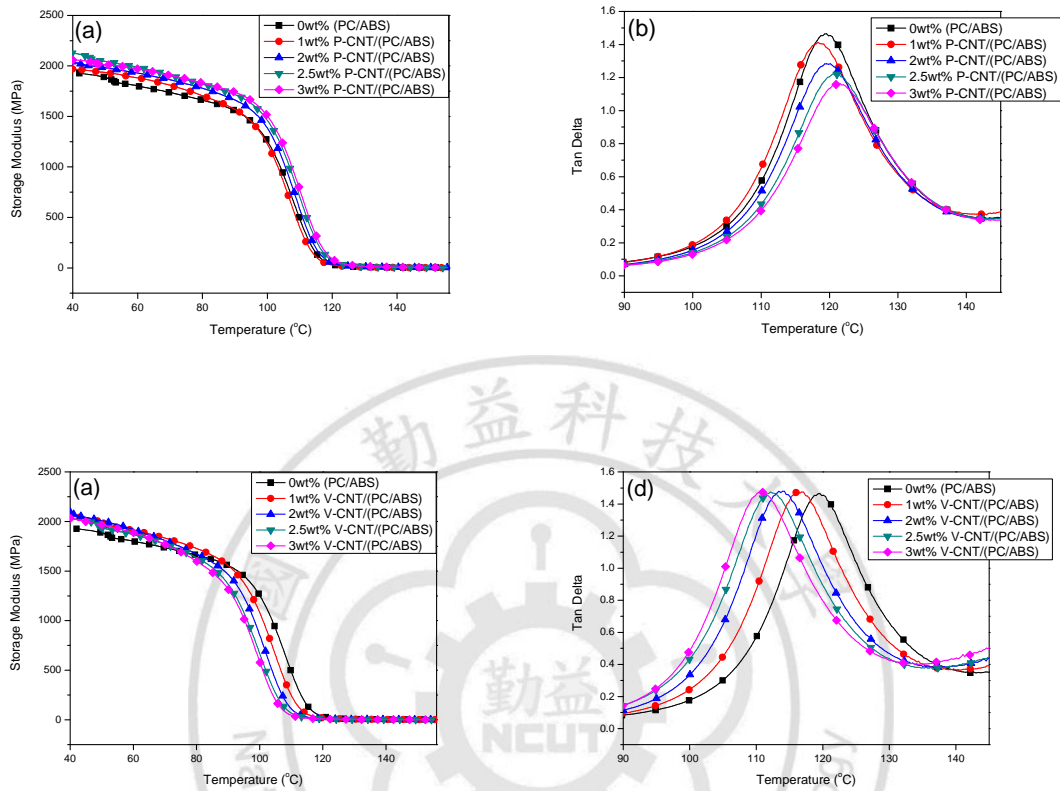


圖 4-36 (a)(b)Pure MWNT and (c)(d)VTMOs-g-MWNT
與 PC/ABS 混摻之 DMA 曲線圖

表 4-2 PC/ABS 與 Pure MWNT 或 VTMOs Modified 系列複合材料動態機械分析

sample	Pure MWNT			VTMOs Modified		
	Tg (°C)	Storage Modulus (MPa)	Peak Area	Tg (°C)	Storage Modulus (MPa)	Peak Area
純 PC/ABS	119	1926.6	30.2	119	1926.6	30.2
1wt%	118	1968.7	29.4	116	2041.5	30.5
2wt%	119	2044.6	27.3	114	2141.5	32.2
2.5wt%	120	2027.5	26.1	112	2032.7	32.4
3wt%	121	2049.1	25.2	110	2117.0	31.5

※Peak Area：圖 4-30(b)(d)Peak 面積之積分

4.4.2 衝擊試驗(Impact Test)

缺口耐衝擊強度的結果如圖 4-37 所示，PC/ABS 分別添加不同比例(0、1、2、2.5、3wt%)的多壁奈米碳管之 MWNT/(PC/ABS) 奈米複合材料，就衝擊強度而言，添加奈米碳管進去會使複材本身的耐衝擊強度有下降的趨勢，這是由於奈米碳管本身是屬於剛性的填充材，奈米碳管本身與基材之間並無良好的界面所以會導致衝擊強度下降，衝擊強度隨著未改質碳管含量的增加無明顯上升的趨勢。添加 1wt% 未改質奈米碳管(Pure MWNT)時，其衝擊強度從 86.4J/m 下降至添加 3wt% 的 79.2J/m。同時以 VTMOs 改質系統來看，在含量 1wt% 的 95.6J/m 下降至 3wt% 時的 66.2J/m。在衝擊強度試驗中，VTMOs 改質添加含量在 1wt% 有較好的補強效果，但是在含量 2wt% 以上就未必有良好的效果。

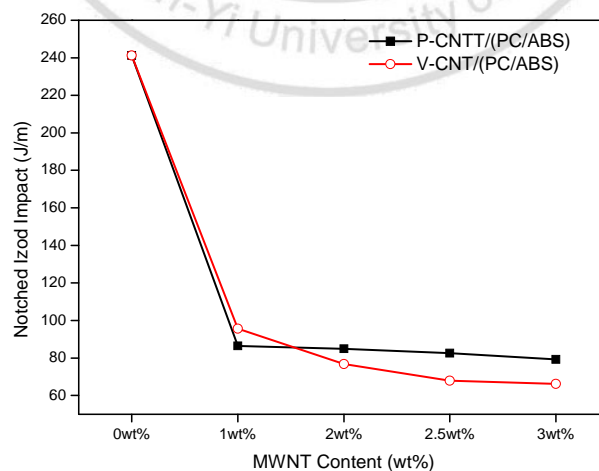


圖 4-37 不同改質含量之複材之衝擊強度圖

※:符號 P-CNT 代表 Pure MWNT, 符號 V-CNT 代表 MWNT-g-VTMOs-C-L

4.4.3 拉伸試驗

無機材料可以增加有機材料的強度是因為無機材機械性質遠大於有機材料，當有機/無機混合為複合材料受力時，有機相會藉由一部份受力轉移至無機相，所以有機/無機混成複合材料的機械性質會較純有機材料高。一般都用相溶劑來改善有機相與無機相的介面。由於有機相與無機相的接觸面積增加，因此只需要添加少量的無機材料便可達到很好的效果。

本研究分別將不同含量改質與未改質多壁奈米碳管混練至 PC/ABS 基材中製備成奈米複合材料。在圖 4-38 中隨著碳管添加量的增加，MWNT/(PC/ABS)複合材料之拉伸性質在未改質奈米碳管會隨著添加量的增加而增加。反之，在 VT MOS 改質之奈米碳管之複材則會隨著添加量的增加而下降。當添加未改質奈米碳管拉伸強度從 1wt% 時的 532.6Kgf/cm^2 提升至 3wt% 時的 553.7Kgf/cm^2 (增加 21.1Kgf/cm^2)；相同的添加改質奈米碳管(MWNT-g-VT MOS-D-L)1wt% 時的 535.8Kgf/cm^2 下降至 3wt% 時的 504.0Kgf/cm^2 (下降 31.0Kgf/cm^2)。由拉伸試驗來看，碳管含量在 1wt% 時經 VT MOS 改質後的奈米碳管會比加入未改質奈米碳管來的好，在 2wt% 含量以上時就開始下降。

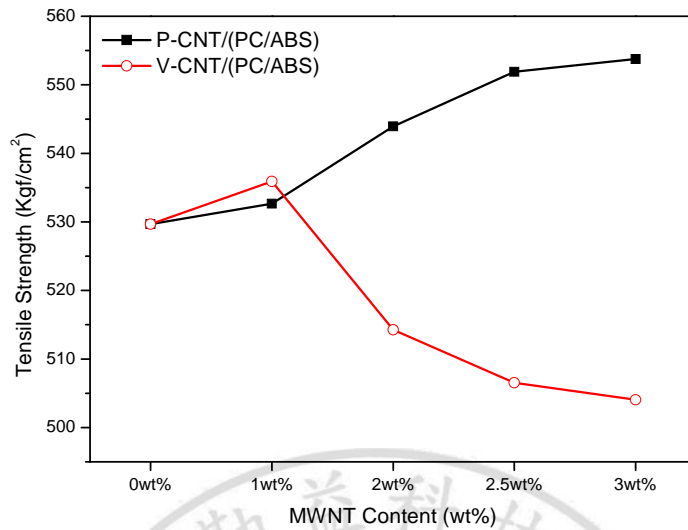


圖 4-38 不同改質含量之複材之拉伸強度圖

4.4.4 抗曲折試驗

PC/ABS 奈米複合材料之抗折強度如圖 4-39 所示，在純 PC/ABS 抗折強度為 915.1Kgf/cm^2 ，而碳管添加至 1wt% 時在未改質奈米碳管則是下降至 885.8Kgf/cm^2 ，而加入經過 VTMOs 改質是 921.9Kgf/cm^2 它是比純 PC/ABS 還要來的高，但是隨著含量的增加，未改質奈米碳管抗折強度增加，從含 1wt% 時的 885.8Kgf/cm^2 增加至含 3wt% 時的 961.5Kgf/cm^2 ，但是加入經過改質後奈米碳管，則是從 1wt% 時的 921.9Kgf/cm^2 下降至 3wt% 時的 896.4Kgf/cm^2 。

由拉伸試驗與彎曲試驗可得知未改質奈米碳管可以增加基材的機械性質，但是經過改質後奈米碳管在超過一定含量後，機械性質反而

是下降。

從以上的機械性質分析，VMTOS改質碳管含量在1wt%時才是最好的效果，但是含量增加物性就下降，可能原因在改質劑本身對於基材的相容性只有在1wt%時才是最好的效果，含量在增加時，相容效果較越來越低。另外，在有機改質時，所使用的溶劑(DMF)本身不容易完全抽乾，從TGA分析中在100°C左右的裂解看出，而導致材料混練時造成空孔過多，破壞了基材的特性，而無法提升複材的機械性質。

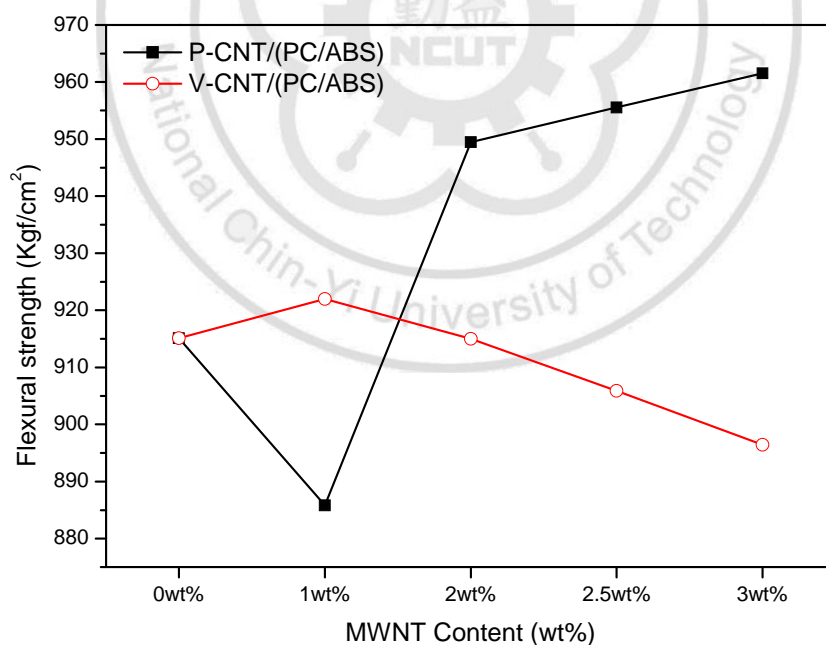


圖 4-39 不同改質含量之複材之抗曲折試驗圖

4.4.5 熱變形溫度(HDT)

熱變形溫度(HDT)是要來探討當材料添加纖維之後是否能幫助基材的耐熱性質。由圖 4-40 得知，在未改質奈米碳管系統，碳管的含量增加，HDT 溫度上升，從含量 1wt% 時的 86.1°C 上升至 3wt% 時的 89.6°C，而 VTMO 改質後多壁奈米碳管則由含量 1wt% 時的 84.9°C 下降至 3wt% 時的 79.2°C。由熱變形溫度分析可得知，多壁奈米碳管經過 VTMO 改質後並不會提昇複材的耐熱性，反而會使複材的耐熱性下降。

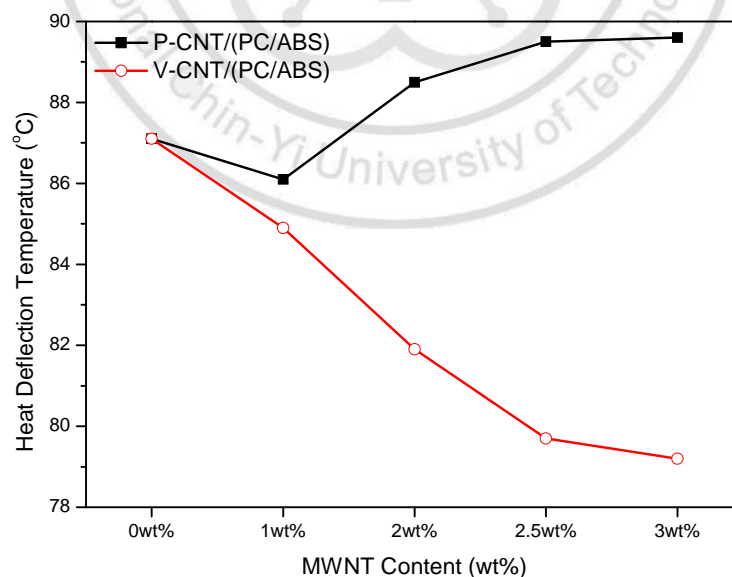


圖 4-40 多壁奈米碳管混摻於 PC/ABS 複合材料之熱變形溫度(HDT)

4.4.6 TGA 分析

PC/ABS 複合材料經 TGA 熱分析後會有兩段裂解溫度，第一段裂解溫度($T_{max 1}$) 時為 ABS，第二段裂解溫度($T_{max 2}$)為 PC。在加入未改質奈米碳管(圖 4-41)在碳管含量分別為 0、1、2、2.5 至 3 wt% 的第一段熱裂解溫度($T_{max 1}$)為 457、462、467、471 至 474°C，有逐漸上升的趨勢，但在第二段熱裂解溫度($T_{max 2}$)中則並沒有什麼變化。而加入 VTMO 改質奈米碳管(圖 4-42) 時在第一段裂解溫度中從純 PC/ABS 的 457°C，添加 1wt% 時的 455°C 上升至 3wt% 時的 463°C，反之，在第二段裂解溫度中才跟未改質奈米碳管一樣，溫度變化平均都在 532~535°C 之間變化不大，由圖匯整出表 4-3。

經由 TGA 分析後，改質與未改質奈米碳管會幫助第一段裂解溫度 (ABS)，而在第二段裂解溫度(PC)就沒有影響。由這些現象可看出奈米碳管可提升 ABS 相之熱穩定性，在 PC 熱穩定性方面幫助不大

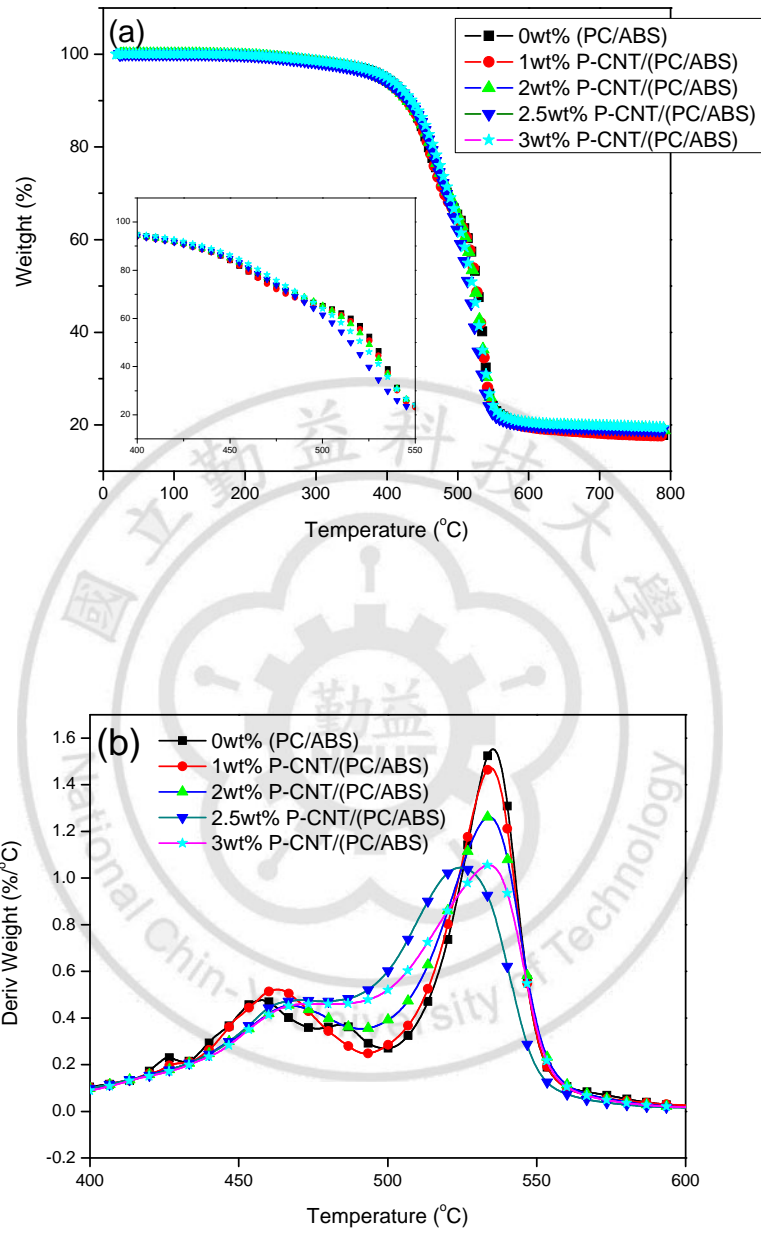


圖 4-41 (a)(b)為 Pure MWNT/(PC/ABS)複材之熱穩定分析

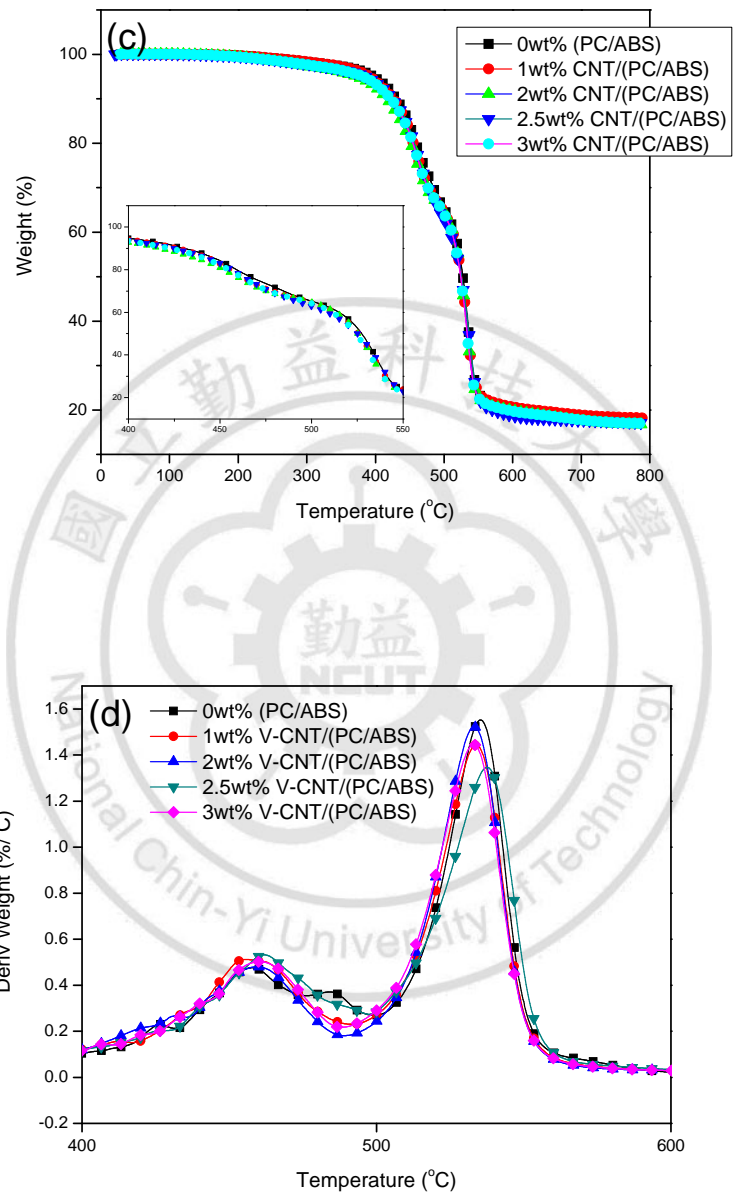


圖 4-42 (c)(d)為 MWNT-g-VTMOs/(PC/ABS)複材之熱穩定分析

表 4-3 複材之熱重量分析

Pure or modified MWNT Content (wt%)	Pure MWNT		VTMOS Modified	
	T _{max1} (°C)	T _{max2} (°C)	T _{max1} (°C)	T _{max2} (°C)
純 PC/ABS	457	535	457	535
1wt%	462	534	455	533
2wt%	467	533	459	533
2.5wt%	471	534	461	533
3wt%	474	533	463	532

※：T_{max1} 表是為 PC/ABS 第一段 ABS 之裂解溫度。T_{max2} 表是 PC/ABS 第二段 PC 之裂解溫度

4.6.7 微觀性質分析

利用 TEM 切片可以觀察出碳管經由混摻後在基材中的分散情形，圖 4-43 中(a)與(b)為改質與未改質奈米碳管複材切片圖。將 SMA 混摻改質奈米碳管在與 PC/ABS 混合成不同比例至複材中，從 TEM 切片中一顆一顆黑色部份為 SMA 混摻，團聚現象鍵頭方向則是未改質奈米碳管。再經由 VT MOS 改質，由圖(b)看出碳管在基材中分部較為平均而沒有像未改質奈米碳管有團聚現象。

圖 4-44 是複材經由拉伸試驗測試後進行破斷面 FE-SEM 觀察，利用 FE-SEM 來看複合材料經由拉伸破壞後碳管在基材中混摻之情形。從 TEM 切片可以觀察出碳管經由混摻後在基材中的分散之情形，可以看出未改質奈米碳管有團聚現象，而從拉伸破斷面也可以看出來碳管

在基材中也呈現聚情形。圖 4-35(b)觀察可看出，MWNT 經過 VMOS 改質接枝處理後(MWNT-g-VTMOS-D-L)，改質後奈米碳管會有較均勻分散在基材中，並與 PC/ABS 基材間的界面的鍵結能有大幅度的提升。



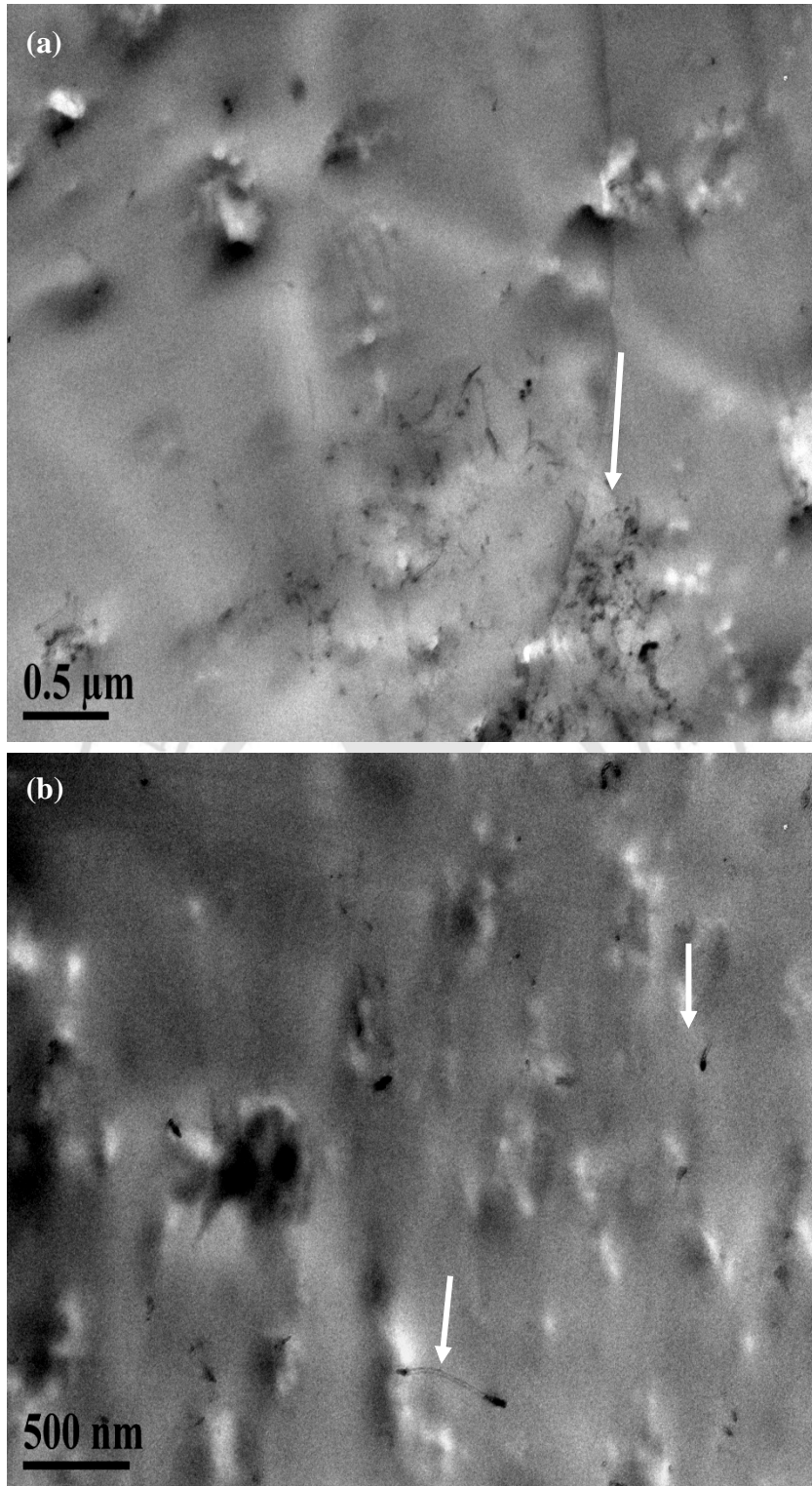


圖 4-43 PC/ABS 奈米複材之超薄切片
加入(a)Pure MWNT 及 (b)以 VTMOF 改質之奈米碳管之 TEM 圖

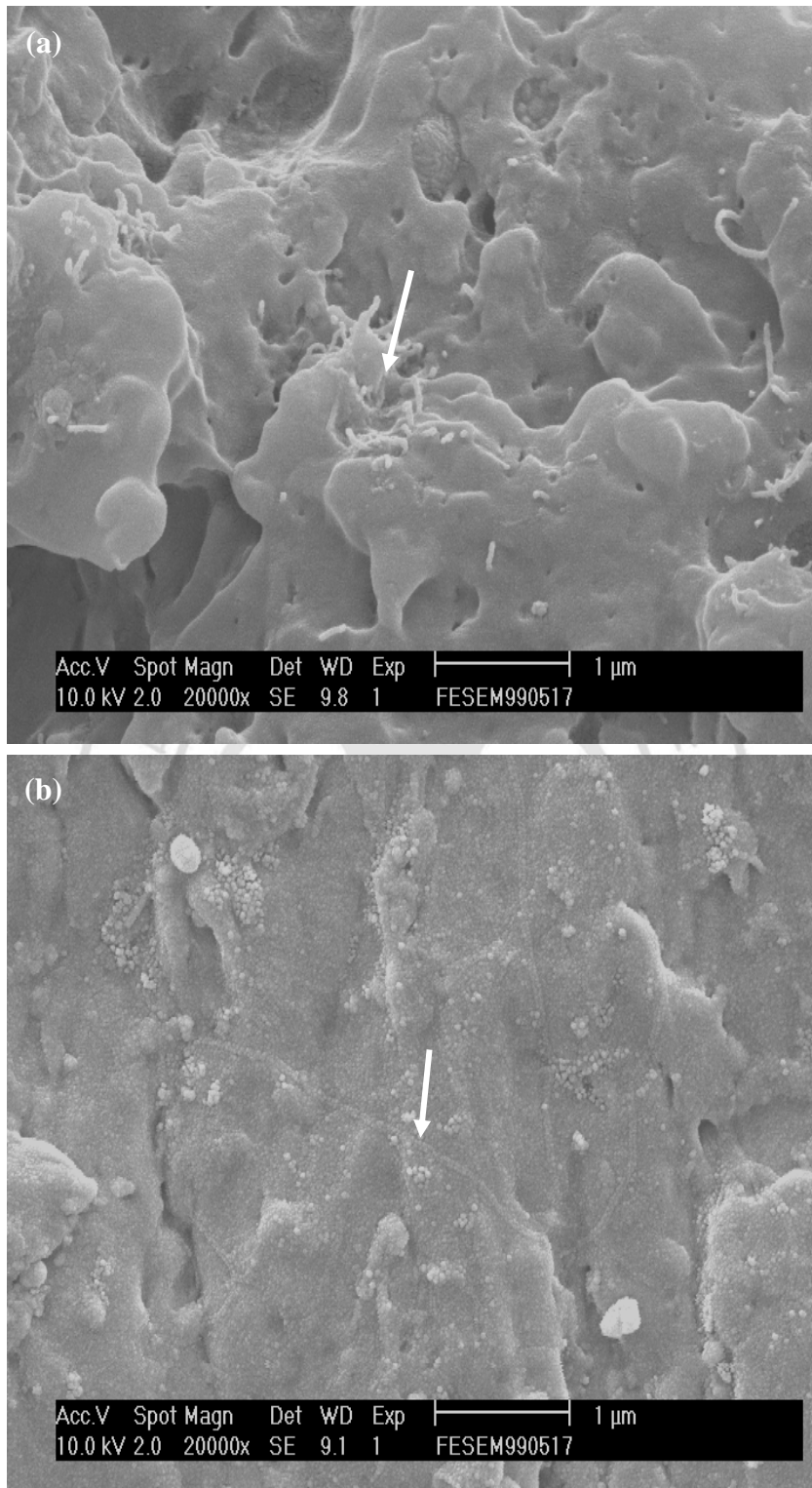


圖 4-44 PC/ABS 奈米複材之拉伸斷面
加入(a)Pure MWNT 及 (b)以 VTMOF 改質之奈米碳管之 FE-SEM 圖

第五章 結論

本論文分為四部份來做結論：(一)奈米碳管在溶劑下進行自由基法改質；(二)於超臨界二氧化碳狀態下進行奈米碳管改質；(三)MA改質奈米碳管/(PC/ABS)複材研究；(四)VTMOS改質奈米碳管/(PC/ABS)複材研究；最後比較MA改質奈米碳管與(PC/ABS)之混摻與VTMOS改質奈米碳管與(PC/ABS)之混摻之差異性。

(一)奈米碳管在溶劑下進行自由基法改質

1. 利用自由基反應將含有碳碳雙鍵的馬來酸酐(MA)及乙烯基矽烷(VTMOS)接枝到多壁奈米碳管表面缺陷上，且經由 FTIR，Raman 鑑定結構，TGA 鑑定改質劑含量，TEM 及 FE-SEM 觀察其微觀型態。
2. FTIR 圖譜中 1589cm^{-1} MA 的 C=C 官能基吸收峰以及 1739cm^{-1} 及 1855cm^{-1} 的 C=O 結構的特性吸收峰。VTMOS 改質後在 949cm^{-1} 左右出現了 Si-O-CH₃ 的官能基吸收峰，證實了本實驗利用自由基反應可將 MA 及 VTMOS 接枝至奈米碳管表面上。
3. 從 Raman 光譜的數據及 D/G 面積比可得知，奈米碳管經過改質後，碳管表面結構被破壞而 D/G 面積比會上昇。
4. 從 TEM 觀察下得知改質後奈米碳管表面形成厚度約 1-3nm 改質層，由 FE-SEM 觀察改質奈米碳管因表面包覆的量很薄，所以在

FE-SEM 下較難觀察出來。

(二)於超臨界二氧化碳狀態下進行奈米碳管改質

1. 經由超臨界二氧化碳狀態下不同壓力(1100~3000psi)及溫度(65~75°C)下來進行多壁、雙壁及單壁奈米碳管改質，經由 TGA 熱分析後，MA 改質劑在 MWNT 含有重量 7%、DWNT 有 8%、SWNT 有 11%。則 VTMO 改質劑在 MWNT 含有重量 8%、DWNT 有 16%、SWNT 有 24%，由此說明經由超臨界改質在 SWNT 所接枝的量較高。
2. TEM 觀察下單壁奈米碳管(SWNT)經過改質後在碳管表面上改質劑都會團聚成顆粒狀，而在雙壁及多壁奈米碳管則是包覆在碳管表面上。

(三)以 MA 大量改質奈米碳管/(PC/ABS)複材研究

1. 在機械性質方面，同以 3wt% 碳材比例混摻時，在 DMA 測試中在添加碳材對於複材的 Tg 提昇並不大，平均溫度都約在 121~123 °C 之間。
2. 拉伸強度分別為純 PC/ABS(605.9Kgf/cm²)，添加奈米碳管 635.2 (Kgf/cm²)與經 MA 改質後奈米碳管 646.0 (Kgf/cm²)，添加入纖維類材料可以幫助基材之機械強度。但本實驗中碳黑的添加在拉伸

試驗中為有最好的性質 657.8Kgf/cm^2 。抗曲折試驗中在純 PC/ABS(770.8Kgf/cm^2)，而添加未改質奈米碳管下降至 725.4Kgf/cm^2 ，經 MA 改質後提升至 794.4Kgf/cm^2 ，由這可看出 MA 的改質可以幫助基材提昇抗曲折性質。但還是以碳黑 (880.9Kgf/cm^2) 的添加在抗曲折性質中為最高，原因在於碳黑為顆粒狀，能較好均勻的分散在基材中，而提昇複材機械性質。

3. 經由 FE-SEM 觀察，改質後奈米碳管能分散在基材中，碳黑則比奈米碳管分散性較好。而由 FE-SEM 觀察出改質後能使碳管與基材間相容性更好，分散性越好在機械強度上會有大幅的提昇。

(四)以 VT MOS 大量改質奈米碳管/(PC/ABS)複材研究

1. 機械性質與熱性質方面，藉由 DMA 分析添加 2wt% 未改質奈米碳管複材之儲存模數為 2044MPa ，添加 2wt% VT MOS 改質奈米碳管複材之儲存模數為 2141MPa ，由這些結果觀察出添加奈米碳管在基材中能提昇複材之儲存模數，改質之奈米碳管可使基材之儲存模數提升更多。在玻璃轉移溫度(T_g)方面，未改質奈米碳管則由純 PC/ABS 時的 119°C ，添加 1wt% 時的 118°C 提升至 3wt% 時的 121°C ，加入改質後奈米碳管則由 1wt% 時的 119°C 下降至 3wt% 時的 110°C 。
2. HDT 熱變形溫度測驗中，改質後奈米碳管在基材中並不能提升基

材耐熱性質，由純 PC/ABS 時的 87°C，添加 1wt% 時的 84°C 下降至 3wt% 時的 79°C，而未改質奈米碳管則隨著碳管的添加量而 HDT 上昇。由此觀察改質奈米碳管對於基材的耐熱性並沒有影響。

3. 在 TGA 分析中，PC/ABS 會有兩段裂解溫度，無論是改質與未改質奈米碳管的添加，在第一段裂解溫度 (ABS) 是隨著碳管的增加會有上升的趨勢，但在第二段裂解溫度中 (PC) 碳管含量的影響不大。

比較 MA 改質奈米碳管與 (PC/ABS) 之混摻與 VT MOS 改質奈米碳管與 (PC/ABS) 之混摻之差異性：

1. 改質方面，在 MA 改質劑是利用 Acetone 為溶劑，VT MOS 則是利用 DMF 溶劑，其原因是 Acetone 需要靠蒸氣壓才有辦法將槽體內溫度加熱至所需的反應溫度，則 DMF 則不需要。
2. 加工方面在 MA 改質劑則是以同樣 3wt% 與 PC/ABS 混練，VT MOS 則先與 SMA 混練之後再稀釋成所需比例再與 PC/ABS 混練，原因則是在高溫時改質劑會因高溫而提前裂解，先與 SMA 混練則是要延遲改質劑在碳管表面的裂解。
3. 拉伸試驗中，MA 改質後奈米碳管為 646.0Kgf/cm²，加入未改質奈米碳管為 635.2Kgf/cm²，添加 3wt% 碳黑為 657.8Kgf/cm² 強度

最大。VTMOS 改質奈米碳管，則由添加未改質奈米碳管拉伸強度從 1wt% 時的 532.6Kgf/cm^2 提升至 3wt% 時的 553.7Kgf/cm^2 ；相同的添加 VTMOS 改質奈米碳管 1wt% 時的 535.8Kgf/cm^2 下降至 3wt% 時的 504.0Kgf/cm^2 。



第六章 參考文獻

- [1] X. Jiang, Y. Bin, M. Matsuo, *Polymer* 2005 ; 46, 7418.
- [2] S. Kubota, H. Nishikiori, N. Tanaka, M. Endo, T. Fujii, *J. Phys. Chem* 2005 ; 109, 23170.
- [3] T. Saito, K. Matsushige, K. Tanaka, *Physica B* 2002 ; 232, 280.
- [4] J. Liu, A. G. Rinzler, H. Dai, J. H. Hafner, R. Kelly Bradley, P. J. Boul, A. Lu, T. Iverson, K. Shelimov, C. B. Huffman, F. R. Macias, Y. S. Shon, T. T. Lee, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *Science* 280 ; 280, 1253.
- [5] J. Zhu, J. D. Kim, H. Peng, J. L. Margrave, V. N. Khabashesku, Enrique V. Barrera, *Nano Lett* 2003 ; 3, 1107.
- [6] H. Kong, P. Luo, C. Gao, D. Yan, *Polymer* 2005 ; 46, 2472.
- [7] C. H. Tseng, C. C. Wang, C. Y. Chen, *Chem. Mater.* 2007 ; 19, 308.
- [8] E. H. Lock, W. M. Merchan, J. D' Arey, A. V. Saveliev, L. A. Kennedy, *Journal of Physical Chemistry C, Letters*, 2007 ; 111, 13655.
- [9] D. Qian, E. C. Dickey, R. Andrews and T. Rantell, *Applied Physics Letters*, 2000 ; 76, 2868.
- [10] S. Kumar, H. Doshi, M. Strinivasarao, J. O. Park, D. A. Schiraldi, *Polymer* 2003 ; 43, 1701.
- [11] C. F. Kuan, H. C. Kuan, C. C. M. Ma, C. H. Chen, H. L. Wu, *Materials Letters* 2007 ; 61, 2744.

- [12] 明鑫科技(股)公司 <http://www.anp.com.tw>.
- [13] S. Iijima, Nature 1991 ; 354, 56.
- [14] J. Che, T. Cagin, William A Goddard III, Nanotechnology 2000 ; 11, 65.
- [15] 成會明, “奈體碳管”, 2004 年 2 月.
- [16] C. Jourent, W. K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. L. Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee, J. E. Fischer, Nature 1997 ; 388, 756.
- [17] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito. Carbon 1995 ; 33, 833.
- [18] S. Amelinckx, X. B. Zhang, D. Bernaerts, X. F. Zhang, V. Ivanov, J. B. Nagy, Science 1994 ; 265, 635.
- [19] 黃建盛, “奈米碳管簡介”, 科學新天地, 第 13 期.
- [20] W. Kratschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, Nature 1990 ; 349, 354.
- [21] T. W. Ebbesen, P. M. Ajayan, Nature 1992 ; 358, 220.
- [22] P. M. Ajayan, in Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology H. S. Nalwa, ed. Academic Press, San Diego 2000 ; 5, 375.
- [23] S. Seraphin, D. Zhou, J. Jiao, J. C. Withers, R. Loufty, Carbon 1993 ; 31, 685.
- [24] H.W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brian, R. F. Curl, R. E. Smalley, Nature 1985 ; 318, 355.

- [25] T. Guo, P. Nikolaev, A. G. Rinzler, D. Tomanek, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *J. Phys. Chem* 1995 ; 99, 10694.
- [26] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. J. Dai, P. Petit, J. Robert, C. H. Xu, et al., *Science* 1996 ; 273, 483.
- [27] C. Journet, P. Bernier, *Appl. Phys A* 1998 ; 67, 1.
- [28] E. Munoz, W. K. Maser, A. M. Benito, M. T. Martinez, G. F. de la Fuente, Y. Maniette, A. Righi, E. Anglaret, J. L. Sauvajol, *Carbon* 2000 ; 38, 1445.
- [29] G. S. Duesberg, J. Muster, H. J. Byrne, S. Roth, M. Burghard, *Appl. Phys. A* 1999 ; 68, 269.
- [30] J. H. Hafner, M. J. Bronikowski, B. R. Azomian, P. Nikolaev, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, K. A. Smith, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* 1998 ; 296, 195.
- [31] I. Williens, Z. Konya, J. F. Colomer, G. Van Tendeloo, N. Nagaraju, A. Fonseca, and J. B. Nagy, *Chem. Phys. Lett.* 2000 ; 317, 71.
- [32] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P.C. Eklund, R. Saito, M. Endo, T. W. Ebbesen, *CRC Press*, 1997.
- [33] 張文聖, 黃建良, “奈米碳管的製程介紹”, *工業材料雜誌*, 2007年.
- [34] Y. Chen, R.C. Haddon, S. Fang, A. M. Rao, P. C. Eklund, W. H. Lee, E. C. Dickey, E. A. Grulke, J. C. Pendergrass, A. Chavan, B. E. Haley, R. E. Smalley, *Journal of material research* 1998 ; 13, 2423.

- [35] Jian Chen, A. Mark. Haman, Hui Hu, Yongsheng Chen, Apparao M. Cao, Peter C.Eklund, Robert C. Haddon, Science 1998 ; 282, 95.
- [36] Z. Shi, Chemical Communications 2000 ; 6, 461.
- [37] Parton, J. E., Owen, S. J. T. Applied Electromagnetic 2nd edition., Macmillan publishers, London, 1986.
- [38] Ramo, S. Whinnery, J. R. Fields and Waves in Communication Electronics, 2nd edition, Cambridge University Press, Cambridge, England, 1986.
- [39] S. Munirasu, J. Albuerne, A. Boschetti-de-Fierro, V. Abetz, Macromolecular Rapid Communications 2010 ; 31.
- [40] I. H. Choi, M. Park, S. S. Lee, S. C. Hong, European Polymer Journal 2008 ; 44, 3087.
- [41] S. H. Liao, M. C. Hsias, C. Y. Yen, C. C. M. MA, S. J. Lee, Ay Sy, M. C. Tsai, M. Y. Yen, P. L. Liu, J. P. Sources. 2009.
- [42] C. M. Chang, Y. L. Liu, Carbon 2010; 48, 1289.
- [43] A. Garg, E. Gulari, C. W. Manke, Macromolecules 1994 ; 27, 20.
- [44] A.R. Berens, G.S. Huvard, R.W. Korsmeyer, F.W. Kkunik, Berens, J. App. Polymer Sci. 1992 ; 46, 231.
- [45] J. Steinmetz, S. Kwon, H. J. Lee, E. A. H. R. Almairac, C. G. Bac, H. Kim, Y. W. Park, Chemical Physics Letters 2006 ; 431, 139.
- [46] Y. Baohua, W. Yubing, H. C. Yueh, P. Robert, I. Zafar, Journal of Nanoscience and Nanotechnology 2007 ; 7, 994.
- [47] 陳俊龍, “AES/ESCA表面分析技術於工業材料上的應用”, 工業材

料106期, 1995年.

- [48] C. H. Tseng, C. C. Wang, C. Y. Chen, Chem. Mater. 2007 ; 19, 308.
- [49] Y. L. Huang, S. M. Yuen, C. C. M. Ma, C. Y. Chuang, K. C. Yu, C. C. Teng, H. W. Tien, Y. C. Chiu, S. Y. Wu, S. H, Liao, F. B. Weng, Composites Science and Technology 2009 ; 69, 1991.
- [50] M. R. Alexander, R. D. Short, F. R. Jones, W. Michaeli, C. J. Blomfield, Applied Surface Science 1999 ; 137, 179.
- [51] F. Ibrahim, J.I.B. Wilson, P. John, Journal of Non-Crystalline Solids 1995 ; 191, 200.
- [52] H. Li, R. Wang, H. Hu, W. Liu, Applied Surface Science 2008 ; 255, 1894.

